



**Hugo Pereira Andrade**

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Preparação de novas membranas com MOF's para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade

Arguente: Professor Doutor Vítor Manuel Delgado Alves

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março 2013**



**Hugo Pereira Andrade**

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Preparação de novas membranas com MOF's para  
aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e  
Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo



## **Preparação de novas membranas com MOF's para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>**

“Copyright”

Eu, Hugo Pereira Andrade, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# Agradecimentos

---

Regozijo e gratidão são sentimentos que invadiram o meu ser, pela oportunidade concedida em desfrutar dos mais sublimes e apreciados néctares da sapiência, consubstanciadas pelos poderes da experiência provenientes dos meus inextinguíveis orientadores, a Doutora Luísa Neves, a Professora Doutora Isabel Coelho e o Professor Doutor João Paulo Crespo.

Gratidão pelo apoio, pelo carinho demonstrado, pelas críticas construtivas, sempre alicerçadas em bases muito fortes e altamente impulsionadoras para a realização de um trabalho que se pretende de rigor máximo e de elevada importância.

Neste contexto, dedico um especial agradecimento à Doutora Luísa Neves pela forma profissional e persuasiva com que abraçou esta causa, partilhando experiências, apoiando em todos os momentos, com especial incidência no incremento da minha motivação para uma área sensível onde se inserem as membranas.

Ao Doutor Vítor Alves, do Instituto Superior de Agronomia, pela louvável atitude de entrega e disponibilidade com que fui brindado na realização de testes e no à vontade empregue nos esclarecimentos de dúvidas, que na altura foram surgindo.

À Doutora Isabel Nogueira, do Instituto Superior Técnico, pela paciência e entusiasmo demonstrados na hora dos esclarecimentos prestados relativamente aos testes efectuados.

Às estimadas companheiras de secretária, Ana Rute Ferreira, Carla Martins e Rita Ferreira um atencioso e sentido abraço pela orientação e pela ajuda disponibilizada no esclarecimento das dúvidas.

Um saudoso e merecido obrigado ao grupo BPEG e às pessoas do laboratório 606, pela facilidade com que me acolheram. Agradeço a todos, pelas portas que me foram abertas, dando-me a conhecer a amizade duradora, o verdadeiro espírito de coesão e entreatura que devem existir, na mente e na alma, entre os mais variados utentes de um laboratório.

Por fim, a vontade infinda de eternizar a gratidão, em relação à minha família e aos amigos, que sempre estiveram por perto nesta longa caminhada, e por tudo que fizeram para que este importante ciclo da minha vida, fosse finalizado com sucesso.

A todos, sem excepções, um enorme e carinhoso obrigado.





# Dedicatória

---

Após tantos caminhos percorridos ao longo de todos estes anos, eis que se fez luz que ilumina o pote mágico do arco-íris.

A tese reflecte em mim a explosão de alegria e prazer que dominaram o meu interior, ao longo deste ciclo académico, em elaborar este projecto de investigação que incide numa área de alto interesse na preservação da natureza, ou seja, a captura do CO<sub>2</sub>.

Para a concretização deste documento, foi de todo imprescindível o apoio obtido, em todos as vertentes, por um grupo de pessoas muito especiais, que em todo este percurso, me apoiaram, com carinho, compreensão e com muito amor. A todas essas pessoas, apenas digo, esta tese também é vossa.

À minha família em particular aos meus pais e irmã, um especial e sentido abraço pelos gestos e demonstração de afecto com que me brindaram ao longo de todos os caminhos percorridos até à concretização. Aos restantes membros da família por tudo que fizeram, por merecer estar aqui nesta página, pela paciência e pelo apoio constante nas horas em que mais precisei, pela força e pelo suporte emocional, ajudaram-me a ir sempre mais além.

Por último, e sem menosprezo entre os demais, é com imenso prazer que dedico esta tese às amizades e aos amores que perdurarão para a vida, pelo incalculável e inexcedível apoio que sempre ofereceram a esta causa.



# Resumo

---

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo o desenvolvimento de novas membranas com *metal organic frameworks* (MOF's) para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub> de correntes resultantes da pós-combustão de combustíveis fósseis.

Prepararam-se membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de MOF MIL-101 (0%, 5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90%), com o intuito de averiguar o seu potencial em processos de captura de CO<sub>2</sub>. As membranas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas, com o objectivo de avaliar a morfologia e a distribuição do MOF através de microscopia electrónica de varrimento (FEG-SEM), avaliar a estabilidade térmica com ensaios de termogravimetria, a estabilidade mecânica através de ensaios de perfuração, e por último foram realizados ensaios de permeação gasosa das membranas desenvolvidas para o N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30°C.

Dos resultados obtidos experimentalmente, verificou-se que todas as membranas testadas são densas e há uma boa interacção entre o Matrimid®5218 e o MIL-101. A análise por termogravimetria revela que a membrana tem grandes perdas de peso em dois intervalos distintos (sendo o primeiro entre 10 °C até 100 °C e o segundo entre 330 °C até 420 °C), indicando também a temperatura à qual a decomposição do polímero é observada (por volta dos 490 °C), cujo valor se assemelha aos da literatura. Verifica-se que, o aumento da percentagem de MIL-101 tem um efeito negativo nas propriedades mecânicas das membranas, tornando-as menos flexíveis. Os valores obtidos para a permeação gasosa indicam um aumento da permeabilidade da membrana com Matrimid®5218 de  $P_{CO_2} = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para a  $P_{CO_2} = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  da membrana de Matrimid®5218 com 40% MIL-101, a partir de 50% até 90% da incorporação do MOF a permeabilidade das membranas tornam-se variáveis. Verifica-se também que para todas as concentrações de MIL-101 a permeabilidade das membranas ao CO<sub>2</sub> é sempre superior ao N<sub>2</sub>. Relativamente à selectividade ideal, esta varia tendo em conta a percentagem de MIL-101 que é incorporado nas membranas. A selectividade da membrana de Matrimid®5218 é de 14, com a incorporação do MIL-101, com excepção das membranas com 50% e 80% de MOF, a selectividade é superior ao da membrana polimérica.

**Palavras-Chave:** Captura de CO<sub>2</sub>, Matrimid®5218, Metal Organic Frameworks, MIL-101, Permeação gasosa.



# Abstract

---

The work developed in this thesis aimed to design new membranes with metal organic frameworks (MOF's) for application in CO<sub>2</sub> capture processes resulting from the post-combustion of fossil fuels.

To accomplish this objective, mixed matrix membranes were prepared using a polymeric material, Matrimid®5218, with different concentrations of MOF MIL-101 (0%, 5%, 40%, 50%, 60%, 80% and 90%). The membranes were characterized using different techniques. In order to evaluate the morphology and distribution of MOF inside Matrimid®5218, scanning electron microscopy (FEG-SEM) was used; to evaluate the thermal stability of the membranes was assessed by thermogravimetric analysis; mechanical stability tests were also carried out; and finally, gas permeation assays were performed for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at 30 ° C.

From the experimental results obtained, it was found that all the membranes are dense, and there is a good interaction between the Matrimid®5218 and MIL-101. Thermogravimetry analysis showed that the membranes have a large weight loss at two distinct intervals (the first one range from 10 °C to 100 °C and the second between 330 °C to 420 °C), indicating also the temperature at which the decomposition of the polymer occurs (around 490 °C). It appears that the increased rate of MIL-101 has a negative effect on the mechanical properties of membranes, making them more brittle and less resistant. The values obtained for gas permeation indicate an increase in membrane permeability with Matrimid®5218  $P_{CO_2} = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , for  $P_{CO_2} = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  Membrane Matrimid®5218 with 40% MIL-101, from 50% to 90% the incorporation of MOF the membrane permeability becomes variable. It was also observed that for all concentrations of MIL-101 membrane permeability to CO<sub>2</sub> is always higher when compared with N<sub>2</sub>. Regarding the ideal selectivity, it depends on the percentage of MIL-101 incorporated inside the polymeric material. The selectivity of the membrane Matrimid®5218 is 14 and with the incorporation of MIL-101, with the exception of the membranes with 50% and 80% of MOF, the selectivity is higher than the polymeric membrane.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> Capture, Matrimid®5218, Metal Organic Frameworks, MIL-101, Gas Permeation.



# Índice Geral

---

1. Introdução .....	1
2. Materiais e Métodos .....	11
2.1. Materiais .....	11
2.2. Métodos .....	12
2.2.1. Preparação da membrana.....	12
2.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	12
2.2.3. Propriedades Mecânicas .....	13
2.2.4. Termogravimetria.....	16
2.2.5. Permeação gasosa.....	16
3. Resultados e Discussão.....	19
3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	19
3.2. Propriedades Mecânicas .....	22
3.3. Termogravimetria .....	25
3.4. Permeação gasosa.....	27
4. Conclusão .....	33
5. Trabalho Futuro.....	35
6. Bibliografia.....	37
7. Anexos .....	A
Anexo I – SEM.....	A
Anexo II – Propriedades Mecânicas.....	C
Anexo III – Termogravimetria .....	G

Anexo IV – Permeação gasosa .....	H
-----------------------------------	---



# Índice de Figuras

---

Figura 1.1. Esquema dos processos de captura de CO <sub>2</sub> (Pós-Combustão, Pré-Combustão e Oxi-Combustão). <sup>[5]</sup> .....	3
Figura 1.2. Representação esquemática do funcionamento de uma membrana. <sup>[10]</sup> .....	6
Figura 1.3. Representação esquemática do MIL-101 e do respectivo aglomerado, com a seguinte legenda de ligações: carbono – cinzento, oxigénio – vermelho e crómio – verde. <sup>[11]</sup> .....	8
Figura 2.1. Instalação de SEM-FEG do Instituto Superior Técnico. <sup>[18]</sup> .....	13
Figura 2.2. Equipamento de Perfuração do Instituto Superior de Agronomia. ....	14
Figura 2.3. Definições iniciais do software referente aos ensaios de perfuração.....	14
Figura 2.4. Esquema da instalação de permeação gasosa (1-Compartimento da alimentação; 2- Compartimento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Transdutores de pressão (IP); 7-Termóstato (CT); 8-Gás de alimentação (N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> )). ....	166
Figura 3.1. Imagem SEM da superfície (a) e do respectivo corte (x 10.000) (b) da membrana de Matrimid®5218 (x 200).....	19
Figura 3.2. Imagens de SEM da superfície (a, b, c, d, e, f) e do respectivo corte (g, h, i, j, k, l) das membranas com 5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de MIL-101/ Matrimid®5218 com uma ampliação de 10.000 e 200 respectivamente. ....	21
Figura 3.3. Imagem de SEM para as membranas de Matrimid®5218 com a) 60% e b) 80% de MIL-101, com uma ampliação de 4.000. ....	222
Figura 3.4. Representação gráfica da força exercida em função da distância percorrida: a) 0% e 5%; b) 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de MIL-101.....	233
Figura 3.5. Percentagem de peso perdido do MIL-101 em função da temperatura. ....	25
Figura 3.6. Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa inicial em função da temperatura. ....	26
Figura 3.7. Permeabilidade das membranas estudadas aos gases de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em função do diâmetro de Lennard Jones do gás.....	30

Figura 3.8. Permeabilidade das membranas de Matrimid®5218/MIL-101 com diferentes concentrações de MIL-101, relativamente ao CO <sub>2</sub> e ao N <sub>2</sub> . .....	29
Figura 3.9. Gráfico do Robeson upper bound. ....	31
Figura 7.1. Imagens de SEM da superfície das membranas com a) 0%, b) 5%, c) 40%, d) 50% e) 60% f) 80% g) 90%de MIL-101/ Matrimid®5218 com uma ampliação de 3.000. ....	B
Figura 7.2. Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid; b) Matrimid + 5% MIL-101; c) Matrimid + 40% MIL-101; d) Matrimid + 50% MIL-101; e) Matrimid + 60% MIL-101; f) Matrimid + 80% MIL-101.....	F
Figura 7.3. Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa de Matrimid®5218 em função da temperatura. ....	G
Figura 7.4. Perda da massa da membrana em relação à massa inicial de MIL-101 em função da temperatura. ....	G
Figura 7.5. Diferença de pressões entre os compartimentos de alimentação e permeado ao longo do tempo da membrana de Matrimid®5218 com 40% de MIL-101 ao CO <sub>2</sub> . ....	H
Figura 7.6. Permeabilidade da membrana de Matrimid®5218 com 40% de MIL-101 ao CO <sub>2</sub> . ....	I

# Índice de Tabelas

---

Tabela 1.1. Emissões de CO <sub>2</sub> por processos industriais. <sup>[1]</sup> .....	2
Tabela 1.2. Comparação das Propriedades das Membranas: Poliméricas, Inorgânicas e Matriz mista. <sup>[14]</sup> .....	7
Tabela 2.1. Propriedades dos compostos da membrana. ....	11
Tabela 3.1. Resultados das propriedades mecânicas. ....	24
Tabela 3.2. Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 e de Matrimid®5218/MIL-101 para o N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , a 30 °C. ....	28
Tabela 3.3. Resultados da selectividade ideal CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> das membranas com Matrimid®5218/MIL-101. ....	31
Tabela 7.1. Valores teóricos para determinar a recta de Robeson. <sup>[28]</sup> .....	I



# Lista de Abreviaturas

---

<b>CCS</b>	Captura e Armazenamento de Carbono
<b>FEG</b>	Tungsten Field Emission
<b>MIL</b>	Material Institute Lavoiser
<b>MMM</b>	Membrana de Matriz Mista
<b>MOF's</b>	Metal Organic Frameworks
<b>PCC</b>	Captura Pós-Combustão
<b>SEM</b>	Espectroscopia Electrónica de Varrimento
<b>Td</b>	Temperatura de Decomposição
<b>Tg</b>	Temperatura de Transição Vítrea
<b>TGA</b>	Termogravimetria



# Lista de Variáveis

---

<b>F</b>	Força (N)
<b>l</b>	Espessura da Membrana (m)
<b><math>l_f</math></b>	Distância final (m)
<b><math>l_i</math></b>	Distância inicial (m)
<b>P</b>	Permeabilidade ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
<b><math>P_{\text{alimentação}}</math></b>	Pressão da alimentação (bar)
<b><math>p_{\text{permeado}}</math></b>	Pressão do permeado (bar)
<b>r</b>	Raio da sonda (m)
<b>S</b>	Área da secção recta ( $\text{m}^2$ )
<b>t</b>	Tempo (s)
<b><math>V_{\text{alimentação}}</math></b>	Volume da alimentação ( $\text{m}^3$ )
<b><math>V_{\text{permeado}}</math></b>	Volume do permeado ( $\text{m}^3$ )





# Letras Gregas

---

$\beta$	Parâmetro geométrico da célula ( $\text{m}^{-1}$ )
$\alpha$	Selectividade
$\epsilon$	Alongamento
$\sigma$	Tensão (Pa)



## 1. Introdução

O desenvolvimento industrial tem sido acompanhado com um progressivo consumo de energia, consumo esse que, por excesso, começa de uma forma gradual a provocar diversos danos globalmente conhecidos, como por exemplo o aquecimento global.

O efeito de estufa é responsável pelo aquecimento global (fenómeno de larga escala) que retracts o aumento da temperatura média superficial terrestre, dos últimos 150 anos. Este, de forma excessiva coloca em risco a ecologia e o bem-estar humano a longo prazo. O aquecimento global tem sido provocado pelo rápido crescimento das emissões de gases de estufa, onde o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) assume principal papel (80% das emissões totais). Estas emissões são provenientes principalmente, da queima de combustíveis fósseis (**Tabela 1.1**)<sup>[1]</sup>.

Os principais combustíveis fósseis queimados são: o petróleo, gás natural e o carvão, respectivamente, para produção de electricidade, utilizações industriais e transportes. No ano de 2010 a produção de cimento e a queima de combustíveis fósseis contribuíram para uma emissão de 9 bilhões de toneladas de carbono para a atmosfera, onde 57% dessas emissões provieram de países em desenvolvimento.<sup>[2]</sup>

Actualmente há uma grande assimetria na utilização da energia, uma vez que os países industrializados são detentores de um uso consideravelmente maior, quando comparado com países menos desenvolvidos, o que leva a uma emissão de CO<sub>2</sub> proporcionalmente mais elevada por parte desses países. As emissões resultam, em parte, da falta de conhecimento sobre a queima de outros materiais, sem ser os combustíveis fósseis.<sup>[3]</sup>

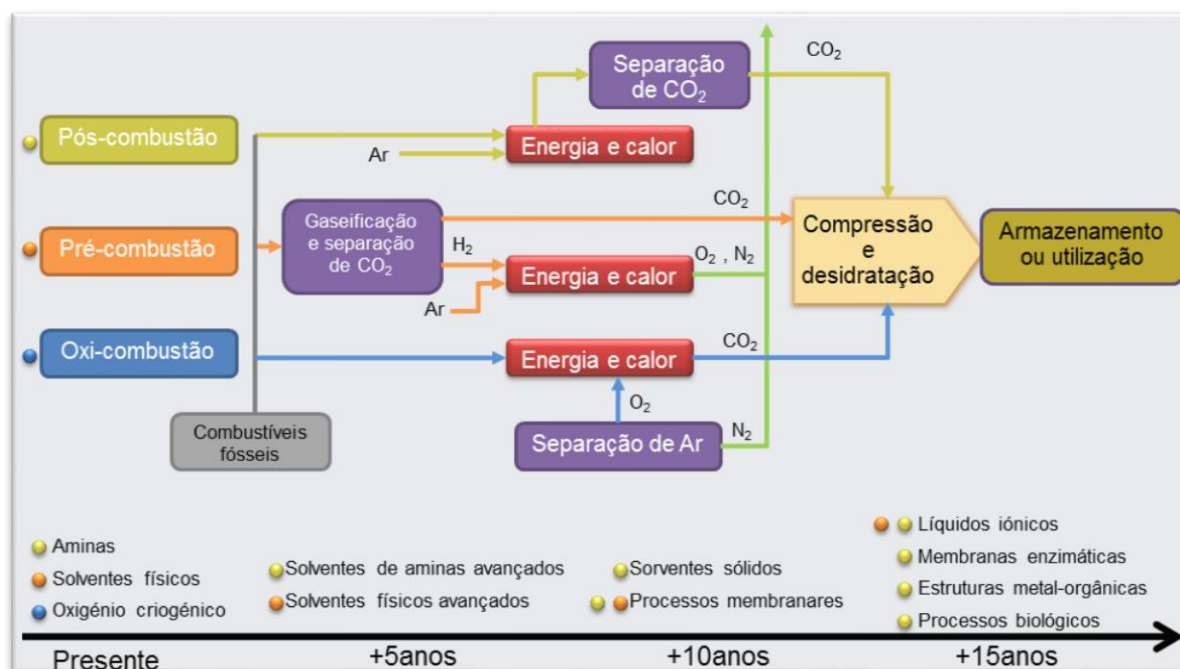
As emissões de CO<sub>2</sub> não têm tendência para diminuir. No ano de 2011, aumentaram 3%, atingindo o maior valor de todos os tempos de 34 bilhões de toneladas. Neste mesmo ano, países como a China aumentaram as suas emissões em 9% (7.2 bilhões de toneladas), o que equivale às emissões na União Europeia (7.5 bilhões de toneladas). No entanto, os Estados Unidos da América, apesar do declínio de 3% devido aos elevados preços do petróleo em comparação com os impostos sobre os combustíveis de baixo valor energético, continuam a ser o país com maior emissão de CO<sub>2</sub> (17.3 bilhões de toneladas).<sup>[4]</sup>

**Tabela 1.1.** Emissões de CO<sub>2</sub> por processos industriais. <sup>[1]</sup>

Processos	Emissões (Mt CO <sub>2</sub> .Ano <sup>-1</sup> )
Energia	10.539
Produção de Cimento	932
Refinarias	798
Indústrias de Ferro e Aço	646
Industria Petroquímica	379
Processamento de Petróleo e Gases	50
Outras Fontes	33
Bioetanol e Bioenergia	91
<b>Total</b>	<b>13.468</b>

O elevado crescimento de emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, leva a que sejam desenvolvidas técnicas capazes de capturar os gases de estufa, e consequentemente, que limitem a sua emissão, ou seja, tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage - CCS).

Sendo a produção de energia, a grande responsável pela elevada emissão de gases de estufa, há um interesse comum no desenvolvimento de tecnologias rentáveis e métodos que permitam capturar o CO<sub>2</sub> proveniente da combustão de combustíveis fósseis. A escolha de uma tecnologia de captura específica é determinada em grande parte pelas condições do processo segundo a qual deve operar. Actuais sistemas de pós-combustão e pré-combustão para centrais podem capturar 85-95% do CO<sub>2</sub> que é produzido. <sup>[1]</sup> Maiores eficiências de captura são possíveis, embora os dispositivos de separação se tornem consideravelmente maiores, mais intensivos em energia e mais caros. Na **Figura 1.1** estão representadas três formas de captura de CO<sub>2</sub> (pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão).



**Figura 1.1.** Esquema dos processos de captura de CO<sub>2</sub> (Pós-Combustão, Pré-Combustão e Oxi-Combustão).<sup>[6]</sup>

### ○ Pós-Combustão

A captura através da pós-combustão (Pos Combustion Capture - PCC) refere-se à separação do CO<sub>2</sub>, produzido pela combustão de combustíveis fósseis no ar (capturado após a queima do combustível fóssil).<sup>[6]</sup> O resultado da combustão é uma mistura de gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, e uma série de compostos, tais como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, metais pesados, entre outros.<sup>[7]</sup>

Estes sistemas utilizam normalmente um absorvente líquido (na maior parte das vezes, água) para capturar a pequena fracção de CO<sub>2</sub> (geralmente 3-15% em volume) presente na corrente gasosa da combustão, em que o principal constituinte é o azoto (do ar). Os actuais sistemas de captura pós-combustão utilizam tipicamente soluções aquosas de aminas, como por exemplo a etanolamina (MEA).<sup>[1]</sup>

---

## ○ Pré-Combustão

Consiste na captura de CO<sub>2</sub> antes da queima de combustível.<sup>[6]</sup> Os sistemas de pré-combustão do combustível fóssil processam-se num reactor com vapor e ar ou então vapor e oxigénio, para produzir uma mistura que consiste principalmente em monóxido de carbono e hidrogénio (gás de síntese). Hidrogénio adicional, em conjunto com o CO<sub>2</sub> é produzido por reacção do monóxido de carbono com vapor num segundo reactor (reactor de deslocamento). Da mistura resulta o hidrogénio e o CO<sub>2</sub> cuja separação é feita posteriormente.<sup>[7]</sup>

As etapas da pré-combustão para a conversão do combustível são mais elaboradas e dispendiosas do que as etapas da pós-combustão. No entanto as altas concentrações de CO<sub>2</sub> produzidas pelo reactor Shift (tipicamente 15 a 60%, em volume, em base seca), e as altas pressões frequentemente encontradas nestas aplicações são mais favoráveis para a separação de CO<sub>2</sub>.<sup>[1]</sup> A pré-combustão é mais utilizada em fábricas de energia que utilizam a gaseificação integrada de ciclo combinado de tecnologia (Integrated gasification combined cycle - IGCC).<sup>[6]</sup>

## ○ Oxi-Combustão

Com a oxi-combustão para a captura de CO<sub>2</sub>, a central eléctrica queima o combustível fóssil em oxigénio, resultando uma mistura gasosa rica em CO<sub>2</sub> (superior a 80% em volume) e vapor de água.<sup>[6]</sup> Os dois produtos são separados por arrefecimento e compressão da corrente de gás. O oxigénio necessário para esta técnica aumenta os custos de operação, mas novas técnicas estão a ser desenvolvidas para reduzir estes custos.<sup>[1]</sup> Oxi-combustão pode evitar 90% das emissões de uma central eléctrica de entrar na atmosfera.<sup>[8]</sup>

Todos os métodos de captura requerem um passo que envolve a separação do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> a partir de uma corrente gasosa. Estes passos de separação podem ser realizados por meio de absorção, adsorção (adsorventes sólidos), por destilação criogénica e por membranas.

Das técnicas habitualmente utilizadas para a captura de CO<sub>2</sub>, a absorção com aminas é a mais utilizada. Esta técnica foi estabelecida há mais de 60 anos nas indústrias petrolíferas e químicas, para a remoção de sulfureto de hidrogénio e CO<sub>2</sub> a partir de correntes gasosas.<sup>[9]</sup> A captura de CO<sub>2</sub> a partir do gás natural com base em aminas é também conhecida na indústria de petróleo e gás. Esta tecnologia tem sido demonstrada nas indústrias-piloto (queima de combustíveis fósseis) e centrais eléctricas movidas, continuando no entanto em desenvolvimento para a indústria.<sup>[10]</sup> As aminas são classificadas como primária, secundária ou terciária. Algumas das aminas mais usadas na captura de CO<sub>2</sub> são: a monoetanolamina (MEA), a metildietanolamina (MDEA), a 2-Amino-2-metilpropanol (AMP), a piperazina (PIPA), a diglicolamina (DGA), a dietanolamina (DEA) e a di-isopropanolamina

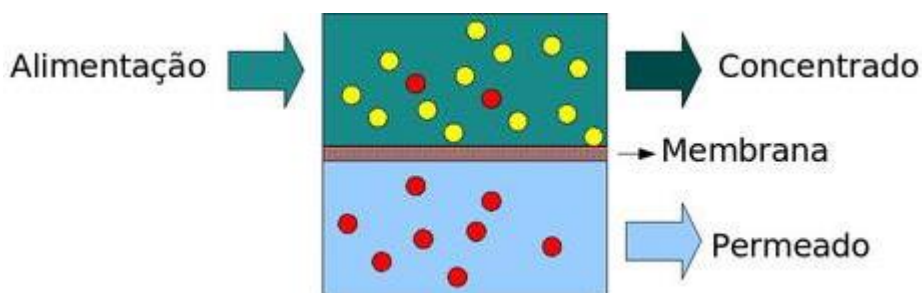
(DIPA).<sup>[9]</sup> As taxas de recuperação de CO<sub>2</sub> são de 98% e pode ser alcançada uma pureza do produto superior a 99%. No entanto, este processo de absorção apresenta três diferentes mecanismos de degradação das aminas, que ocorrem em três fases distintas da captura de CO<sub>2</sub>: a degradação oxidativa, que ocorre principalmente no absorvente, a degradação térmica que ocorre principalmente no processo de extracção e a degradação atmosférica, onde as aminas são emitidas para a atmosfera.<sup>[8]</sup> Para além disso, existe, um elevado consumo de energia para a regeneração das aminas.<sup>[9]</sup>

Uma outra técnica é a adsorção gasosa, onde adsorventes sólidos, como os zeólitos ou carvão activado, podem ser utilizados para separar misturas de gases com CO<sub>2</sub>. Na adsorção com pressão (Pressure Swing Adsorption - PSA), a mistura de gás percorre um leito empacotado de adsorvente a uma pressão elevada até que a concentração do gás desejado se aproxima do equilíbrio. O CO<sub>2</sub> adsorvido é, posteriormente obtido pela diminuição da pressão. Por outro lado, o adsorvente é regenerado pelo aumento da temperatura. Este método de captura é comercialmente utilizado na remoção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a partir do gás natural. Este processo ainda não é considerado atractivo para separação do CO<sub>2</sub> de gases de combustão, devido à baixa selectividade e baixa capacidade do adsorvente ao CO<sub>2</sub>.<sup>[9]</sup>

A separação criogénica é elaborada a partir de um processo de destilação, onde o CO<sub>2</sub> pode ser separado a partir de outros gases através de arrefecimento e de condensação. Esta técnica é amplamente conhecida e utilizada para correntes, cuja concentração de gases de estufa é elevada. A destilação criogénica pode ser utilizada em processos de pré-combustão e de oxi-combustão. Duas das principais desvantagens deste processo são a quantidade de energia necessária a fornecer, para refrigerar o sistema, devido à compressão e descompressão do gás/líquido criogénico, e a necessidade da remoção de toda a água antes do arrefecimento da corrente gasosa, de modo a evitar entupimentos. A grande vantagem é a produção directa de CO<sub>2</sub> líquido, o que facilita o seu transporte.<sup>[9]</sup>

Por último, o processo de captura de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas usando membranas é um processo inovador nesta área de captura de correntes gasosas e permite que um componente, atravesse membrana de uma forma mais eficaz que os demais, **Figura 1.2**. O processo com membranas pode combinar um conjunto de características distintas de modo a alcançar uma elevada pureza na captura do CO<sub>2</sub>.<sup>[9]</sup>

Existem vários tipos de membranas para este tipo de processo: membranas poliméricas, membranas inorgânicas e membranas de matriz mista.



**Figura 1.2.** Representação esquemática do funcionamento de uma membrana. <sup>[10]</sup>

A utilização de membranas, do ponto de vista energético é uma das formas mais eficientes para capturar o CO<sub>2</sub>. Esta tecnologia é uma alternativa atraente e competitiva quando comparada com as tecnologias convencionais, uma vez que é uma tecnologia limpa, não necessita do uso de solventes orgânicos, tem custos de manutenção reduzidos, e pode ser resistente a altas temperaturas. <sup>[11]</sup>

Desde 1980 as membranas, para separação de gases de estufa, têm emergido como um método comercialmente viável. <sup>[13]</sup> Hoje em dia, várias indústrias utilizam a tecnologia de membranas de separação de gases, onde muitas delas usam membranas de acetato-celulose, que têm selectividades CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 15 (importante para a purificação do gás natural). <sup>[14]</sup>

As membranas poliméricas são o tipo de membrana mais utilizada para a captura de CO<sub>2</sub>, onde o processo é baseado na solubilidade dos gases específicos dentro da membrana, como também na difusão através da matriz da membrana densa. Este tipo de membranas apresenta uma elevada resistência mecânica. <sup>[11]</sup> No entanto, as membranas poliméricas apresentam um défice na estabilidade térmica (principal característica das membranas inorgânicas), e também limitações relativamente ao compromisso entre permeabilidade-selectividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (materiais de membranas mais permeáveis são geralmente menos selectivos e vice-versa). <sup>[11]</sup> No processo de captura do CO<sub>2</sub>, idealmente, as membranas têm de garantir uma boa estabilidade mecânica e térmica, assim como apresentarem uma elevada selectividade ao CO<sub>2</sub> quando comparado com outros gases, e uma elevada permeabilidade ao CO<sub>2</sub>.

Por isso, é desejável desenvolver uma membrana, que permita um aumento do compromisso entre permeabilidade e selectividade do CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e que conjugue características de membranas poliméricas e membranas inorgânicas, ou seja, que combinam a elevada permeabilidade e selectividade ao CO<sub>2</sub> das partículas inorgânicas, com a flexibilidade e facilidade de fabrico das membranas poliméricas. <sup>[11]</sup> Como tal surgiram as membranas de matriz mista (MMM's), **Tabela 1.2.** Este tipo de membrana tem como principal aplicação a separação de componentes gasosos com base nos seus tamanhos moleculares, assim como a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. As MMM's são compostas por um polímero orgânico de fase contínua e peneiros moleculares, que se encontram dispersos no polímero, com diferentes tamanhos de poros. <sup>[12]</sup>



Nas últimas duas décadas, uma nova classe de materiais cristalinos porosos emergiu, designados por MOF's, do inglês Metal Organic Frameworks.<sup>[14]</sup>

Os MOF's são uma nova classe de materiais híbridos, cristalinos e porosos, tipicamente com estabilidade térmica a elevadas temperaturas. Uma das características mais interessantes destes compostos é o seu tamanho de poros bem definido, sendo que em alguns casos os poros são grandes o suficiente para acomodar diferentes tipos de gases, o que indica uma elevada capacidade de adsorção selectiva dos gases. A ligação entre o metal e o ligando orgânico é efectuada por uma ligação de coordenação, que a nível cinético, é uma ligação fraca, quando comparada com ligações covalentes ou iónicas. Este tipo de ligação envolve a partilha de electrões, que são doados da base de Lewis (ligando orgânico) para o ácido de Lewis (metal de coordenação).

Devido às suas características únicas, são materiais interessantes para incorporar em membranas poliméricas.

**Tabela 1.2.** Comparação das Propriedades das Membranas: Poliméricas, Inorgânicas e Matriz mista.<sup>[13]</sup>

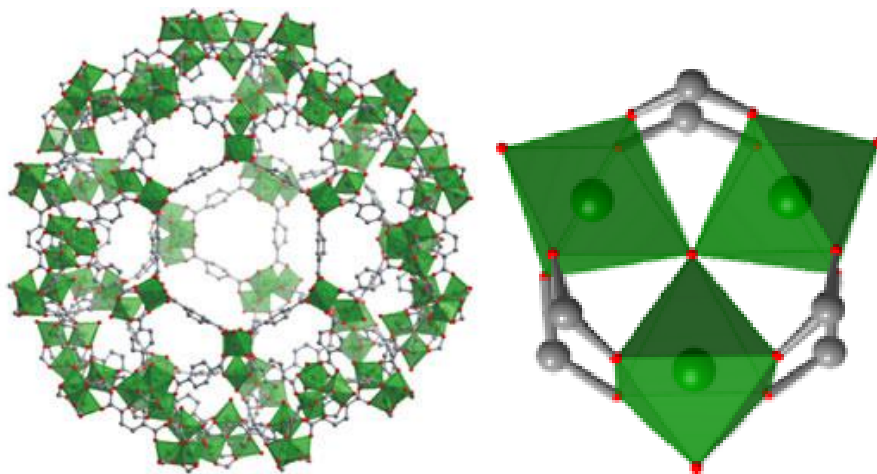
Propriedades	Membranas Poliméricas	Membranas Inorgânicas	Membranas de matriz Mista (MMM)
Preço	Economicamente viável	Elevado custo de fabrico	Custo moderado
Estabilidade Física e Química	Moderado	Elevado	Elevado
Propriedades Mecânicas	Bom	Fraca	Excelente
Compatibilidade ao solvente	Limitado	Grande variedade	Limitado
Desempenho na separação	Moderado	Moderado	Excede a recta de Robeson
Tratamento	Robusto	Frágil	Robusto

Nesta tese, foram preparadas membranas inovadoras para uma remoção eficiente de CO<sub>2</sub> de gases resultantes do processo de pós-combustão. Estas membranas irão tomar partido das propriedades dos materiais poliméricos, aliadas às propriedades dos MOF's.

As membranas preparadas têm na sua constituição uma base polimérica, cujo polímero é o Matrimid®5218 e o MOF é o MIL-101.

O polímero Matrimid®5218 tem uma atraente combinação de propriedades de permeabilidade e de selectividade para o CO<sub>2</sub>, acompanhadas por excelentes propriedades mecânicas e uma temperatura de transição vítrea elevada ( $T_g = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[13]</sup> O Matrimid®5218 é um material termoplástico de poliamida e reúne as seguintes propriedades: não requer altas temperaturas para o seu processamento, é solúvel numa variedade de solventes comuns, tem uma excelente adesão, tem boas propriedades mecânicas, excelente resistência química, boas propriedades térmicas e é 100% um pó sólido.<sup>[15]</sup>

O MIL-101 (**Figura 1.3**)<sup>[11]</sup> é um MOF que apresenta características hidrofílicas, cujos iões de crómio têm uma estrutura de pseudo-coordenação octaédrica.<sup>[16]</sup> A síntese deste material envolve uma solução de nitrato crómio (III) nano-hidratado, ácido fluorídrico, ácido 1,4-benzeno-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC – ácido tereftálico) e uma quantidade de água desionizada.<sup>[17]</sup> O MIL-101 pode ser obtido com elevada eficiência e baixo custo, quando comparados com muitos MOF's.<sup>[16]</sup> O MIL-101 foi caracterizado no Instituto de Ciências e Tecnologia Agrárias e Agro-Alimentares no Porto (REQUIMTE) pelo Doutor Luís Manuel Cunha Silva. A sua caracterização textural, apresenta na sua estrutura cavidades microporosas com diâmetro de 19 Å e cavidades mesoporosas com diâmetro entre os 29 Å e 34 Å, com uma área superficial de B.E.T ( $S_{\text{BET}} = 3360\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), uma área de Langmuir ( $S_{\text{Langmuir}} = 4792\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e um volume total de poros ( $V_{\text{poros}} = 1.75\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>



**Figura 1.3.** Representação esquemática do MIL-101 e do respectivo aglomerado, com a seguinte legenda de ligações: carbono – cinzento, oxigénio – vermelho e crómio – verde.<sup>[11]</sup>

O objectivo deste estudo é a preparação e caracterização de membranas poliméricas incorporadas com MOF's, para a captura de CO<sub>2</sub> proveniente de correntes gasosas resultantes da pós-combustão. Para tal, pretende-se desenvolver uma membrana com uma boa estabilidade térmica e química, uma boa resistência mecânica e um bom compromisso entre a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e a permeabilidade ao CO<sub>2</sub>.

O trabalho desenvolvido nesta tese é o seguimento de um estudo efectuado anteriormente em que o MOF MIL-101 foi incorporado com diferentes percentagens na membrana de Matrimid®5218. Foram preparadas membranas de Matrimid®5218 com percentagens de MIL-101 de 2% até 30%, e verificou-se que havia uma boa interacção entre o polímero e o MIL-101 (através da Espectroscopia Electrónica de Varrimento - SEM), a permeabilidade dos gases N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentava com o aumento da percentagem de MIL-101 na membrana, sem diminuir a selectividade e as propriedades mecânicas diminuía com o aumento do MIL-101 incorporado, assim como a sua estabilidade térmica.

No presente estudo foram preparadas Membranas de Matrimid®5218, com diferentes concentrações de MIL-101 (5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90%), de modo a verificar se com percentagens tão elevadas de MIL-101 é possível aumentar a permeabilidade sem comprometer selectividade. As membranas desenvolvidas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas: Microscopia electrónica de varrimento (SEM), Termogravimetria, Propriedades mecânicas e ensaios de permeação gasosa de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.



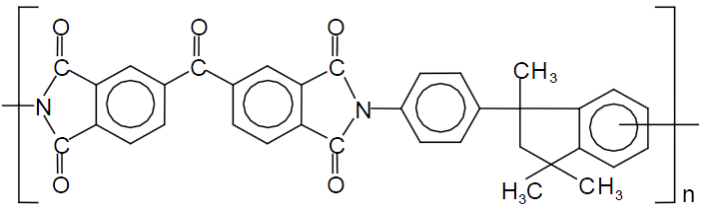
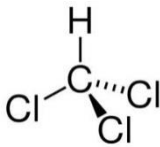
## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

No desenvolvimento experimental deste trabalho as membranas foram preparadas com o polímero Matrimid<sup>®</sup>5218 e com o MOF MIL-101. O polímero Matrimid<sup>®</sup>5218 foi fabricado pela *Huntsman Advance Materials* nos Estados Unidos da América. Por outro lado, o MOF (MIL-101) foi sintetizado pelo grupo do REQUIMTE no Instituto de Ciências e Tecnologia Agrárias e Agro-Alimentares no Porto (ICETA-Porto/UP). Como solvente foi utilizado o clorofórmio<sup>RPE</sup> (*Carlo Erba Reagents*, com uma pureza de 99%).

Para os ensaios de permeação foram utilizados os seguintes gases: N<sub>2</sub> com 99.99% de pureza e CO<sub>2</sub> com 99.9998% de pureza (ambos os gases foram obtidos a partir da Praxair, Estados Unidos da América). As fórmulas químicas e as respectivas estruturas moleculares do Matrimid<sup>®</sup>5218, do MIL-101 e do clorofórmio estão representados na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1.** Propriedades dos compostos da membrana.

	Formula Química	Estrutura molecular
<b>Matrimid 5218</b>	$(C_{18}H_{22}N_2 \cdot C_{17}H_6O_7)_n$	
<b>MIL-101</b>	$Cr_3F(H_2O)_2O(1,4\text{-}bdc)_3 \cdot 15H_2O$	-
<b>Clorofórmio</b>	$CHCl_3$	

---

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparação da membrana

#### *Membrana de Matrimid®5218*

Para a preparação da membrana de Matrimid®5218 recorreu-se aos seguintes passos: num recipiente foram dissolvidas 0.5 g de Matrimid®5218 em 4.5 mL de clorofórmio. A mistura foi colocada num sonicador (aquecimento por ultra-sons) num período de 4 horas e de seguida foi posta a agitar durante 24 horas. Após o período estabelecido, a solução foi colocada numa placa de petri de vidro e levada a secar num exsiccador fechado de modo a que o solvente possa evaporar lentamente. Após três a quatro dias a secar, a membrana, já totalmente seca, foi colocada num recipiente limpo (nova placa de petri de vidro).

#### *Membrana de Matrimid®5218 com MIL-101 (MOF)*

A preparação desta membrana assemelha-se à de Matrimid®5218, no entanto foram adicionadas diferentes concentrações de MIL-101 (5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90%). Para a preparação de cada membrana foi necessário dissolver 0.5 g de Matrimid em 4.5 mL de clorofórmio, em simultâneo, mas noutro recipiente dissolveram-se as diversas concentrações de MIL-101 em 4.5 ml de clorofórmio. As soluções apresentaram 0.025 g (5%), 0.2 g (40%), 0.25 g (50%), 0.3 g (60%), 0.4 g (80%) e 0.45 g (90%) de MIL-101.

As duas soluções foram colocadas no sonicador durante 4 horas, e de seguida numa placa de agitação num período de 24 horas. Uma vez que temos as duas soluções, procedeu-se à sua junção e posterior agitação por mais 1 hora. Os passos que se seguem são idênticos aos descritos na preparação da membrana de Matrimid®5218.

### 2.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Este teste teve como finalidade verificar e analisar a morfologia e a distribuição do MIL-101 (MOF) na membrana. Foi elaborado através de um microscópio electrónico de varrimento (SEM) do Instituto Superior Técnico de Lisboa, com o apoio da técnica Doutora Isabel Nogueira.

As várias amostras foram preparadas com dimensões de 2x2 cm. Devido à má condução dos electrões presentes nas membranas, cada amostra foi sujeita a um revestimento com ouro. As observações foram efectuadas através do FEG/SEM da marca *Hitachi* modelo S 240 e com uma energia do feixe de 15 kV. A instalação está representada na **Figura 2.1**.



**Figura 2.1.** Instalação de SEM-FEG do Instituto Superior Técnico. <sup>[18]</sup>

### 2.2.3. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais definem o comportamento do material (quando sujeito a cargas externas), a sua capacidade de resistir ou de transmitir esses esforços sem se fracturar ou deformar de forma incontrolada. A membrana de Matrimid<sup>®</sup>5218 e as membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 com MIL-101 foram expostas a ensaios de perfuração, de modo a determinar a força que seria necessária para perfurar a membrana.

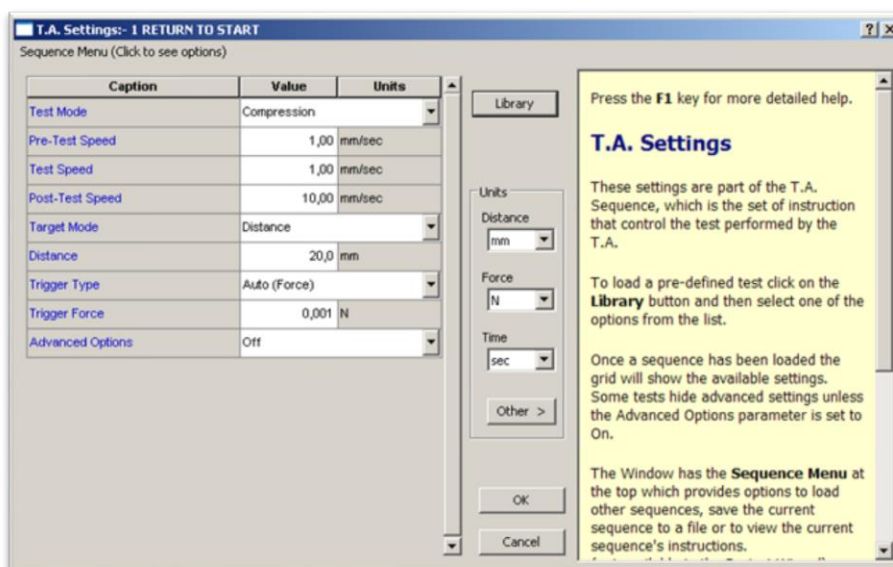
Os testes foram realizados no Instituto Superior de Agronomia com o auxílio do Doutor Vítor Alves, à temperatura ambiente, num texturómetro, **Figura 2.2** (TA XT Plus Texture Analyser – Stable Micro Systems, Reino Unido). A elaboração do ensaio realizou-se com amostras de dimensão 2x2 cm.



**Figura 2.2.** Equipamento de Perfuração do Instituto Superior de Agronomia.

O equipamento possui um texturómetro, representado na **Figura 2.2** com uma sonda de 2 mm de diâmetro, que vai perfurar as amostras fixas num suporte.

O braço onde se encontra a sonda é deslocado a uma velocidade constante de 1 mm.s<sup>-1</sup>. O equipamento é comandado por um software, representado na **Figura 2.3** que calibra e é responsável pelo funcionamento do mesmo.



**Figura 2.3.** Definições iniciais do software referente aos ensaios de perfuração.

Ao estabelecer-se as condições de arranque, o ensaio tem início, e de imediato a sonda entra em contacto com a membrana e a leitura da força exercida (N) é registada em função do tempo (s) e da distância percorrida pela sonda (mm). Realizam-se 3 ensaios em cada tipo de amostra.



Posteriormente calcula-se a tensão observada (**Equação 1**) tendo em conta a força aplicada (F) numa determinada superfície (**Equação 2**).

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

**Equação 1**

$\sigma$  – tensão (Pa)

F – Força exercida (N)

S – Area da seção recta, (m<sup>2</sup>)

$$S = \pi * r^2$$

**Equação 2**

S – Area da seção recta (m<sup>2</sup>)

r – Raio da sonda (m)

Outra importante propriedade a calcular é o alongamento das membranas, dado pela **Equação 3**.

$$\varepsilon = \frac{l_{final} - l_{inicial}}{l_{inicial}}$$

**Equação 3**

$\varepsilon$  – Alongamento

$l_{inicial}$  – distância (m)

$l_{final}$  – distancia final (m)

Para o tratamento dos resultados foi considerada a média de três ensaios realizados.

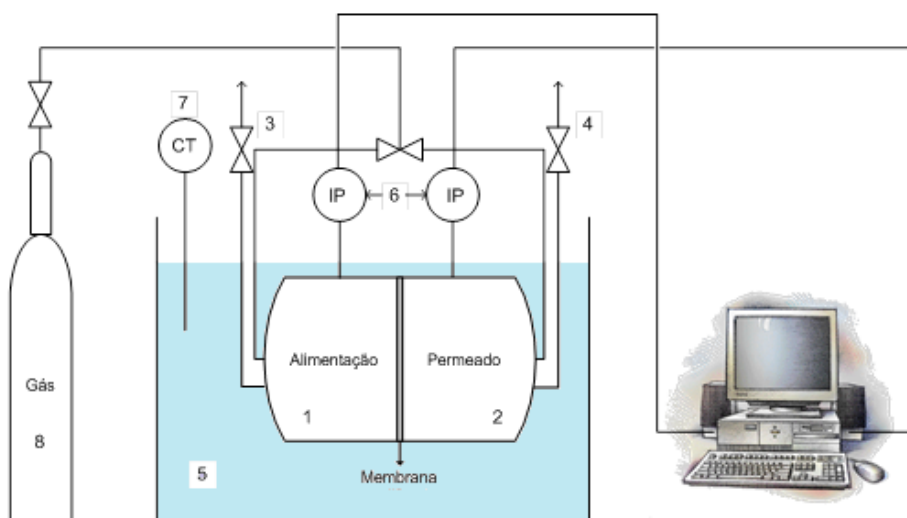
## 2.2.4. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa das membranas de Matrimid®5218 com MIL-101 é determinada em função da temperatura (T) ou do tempo (t), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Os ensaios realizaram-se num sistema *Shimadzu TGA-50*, numa atmosfera de azoto, a um caudal de 20 mL.min<sup>-1</sup> e uma velocidade de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. A partir deste teste, tornou-se possível a determinação da variação no peso total das membranas em função do aumento, controlado, da temperatura. Esta análise foi realizada pela Doutora Maria Celeste Azevedo no laboratório de análises CICECO na Universidade de Aveiro.

## 2.2.5. Permeação gasosa

O grande objectivo no desenvolvimento deste tipo de membranas é a captura de CO<sub>2</sub> de correntes de pós-combustão. Este ensaio de permeação gasosa permite medir a permeabilidade e calcular a selectividade de diferentes gases através da membrana de Matrimid®5218 e das membranas de Matrimid®5218 com MIL-101. Para medir a permeabilidade do N<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub>, recorreu-se a uma instalação semelhante à apresentada na **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Esquema da instalação de permeação gasosa (1-Compartmento da alimentação; 2-Compartmento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Transdutores de pressão (IP); 7-Termóstato (CT); 8-Gás de alimentação (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>)).

O sistema é composto por uma célula de aço inox, constituída por dois reservatórios de iguais volumes, um banho de água desionizada com um termostato que controla a temperatura a 30°C durante a experiência (*Haake C10*, Alemanha), dois transdutores de pressão (PI) (*Druck PCDR 910* modelos 99166 e 991675, Reino Unido), uma placa de aquisição de dados (*Nacional Instruments – NI USB 6009*) e um computador.

Entre os dois reservatórios (alimentação e permeado), coloca-se a membrana, cujo diâmetro é de 3.1 cm e a respectiva área de 7.55 cm<sup>2</sup>.

O procedimento experimental consiste em pressurizar ambos os reservatórios com o gás em estudo (N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>), até o interior atingir valores de pressão de 0.7 bar e de seguida todas as válvulas da célula são fechadas. A válvula de saída do permeado é então aberta de modo a criar uma diferença de pressões (força motriz) entre os reservatórios.

Assim que o trabalho experimental tem início, todos os dados resultantes do mesmo, são processados e exibidos por um software no computador do laboratório. Verifica-se que ao longo do tempo a pressão de gás existente na alimentação diminui e a pressão no permeado aumenta. Para efeitos de cálculos o instante  $t_0$ , é o instante cuja força motriz é aplicada.

A permeabilidade aos gases foi calculada através das pressões obtidas nos dois compartimentos, tendo em conta a **Equação 4**.

$$\frac{1}{\beta} * \ln \left( \frac{p_{\text{alimentação}}^* - p_{\text{permeado}}^*}{p_{\text{alimentação}} - p_{\text{permeado}}} \right) = P * \frac{t}{\epsilon}$$

**Equação 4**

$\beta$  – Parâmetro geométrico (m<sup>-1</sup>)

$(p_{\text{alimentação}}^* - p_{\text{permeado}}^*)$  – Diferença de pressão no instante inicial,  $t_0$  (bar)

$(p_{\text{alimentação}} - p_{\text{permeado}})$  – Diferença de pressão ao longo do tempo (bar)

$P$  – Permeabilidade (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$t$  – Tempo (s)

$\epsilon$  – Espessura da membrana (m)

Como já foi referido o  $\beta$  é um parâmetro geométrico característico da célula e é calculado pela seguinte **Equação 5**.

$$\beta = A * \left( \frac{1}{V_{\text{alimentação}}} + \frac{1}{V_{\text{permeado}}} \right)$$

**Equação 5**

$\beta$  – Parâmetro geométrico ( $m^{-1}$ )

$A$  – Área da membrana ( $m^2$ )

$V_{\text{alimentação}}$  – Volume do compartimento da alimentação ( $m^3$ )

$V_{\text{permeado}}$  – Volume do compartimento de permeação ( $m^3$ )

No entanto o  $\beta$  foi determinado experimentalmente, ou seja, procedeu-se à permeação do N<sub>2</sub> com uma membrana de PDMS a 30 °C, cuja permeabilidade é conhecida ( $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), calculou-se o  $\beta$  tendo em conta a **Equação 4**.

A permeabilidade é o declive adquirido pela representação gráfica dos valores obtidos através da **Equação 4**, ou seja, é o declive quando se representa o  $\frac{1}{\beta} * \ln \left( \frac{p_{\text{alimentação}}^* - p_{\text{permeado}}^*}{p_{\text{alimentação}} - p_{\text{permeado}}} \right)$  em função do  $\frac{t}{\epsilon}$ .

Posteriormente a selectividade ideal entre gases ( $\alpha_{A/B}$ ), normalmente, é relacionada com a permeabilidade de dois componentes puros A e B, calculada pela **Equação 6**.

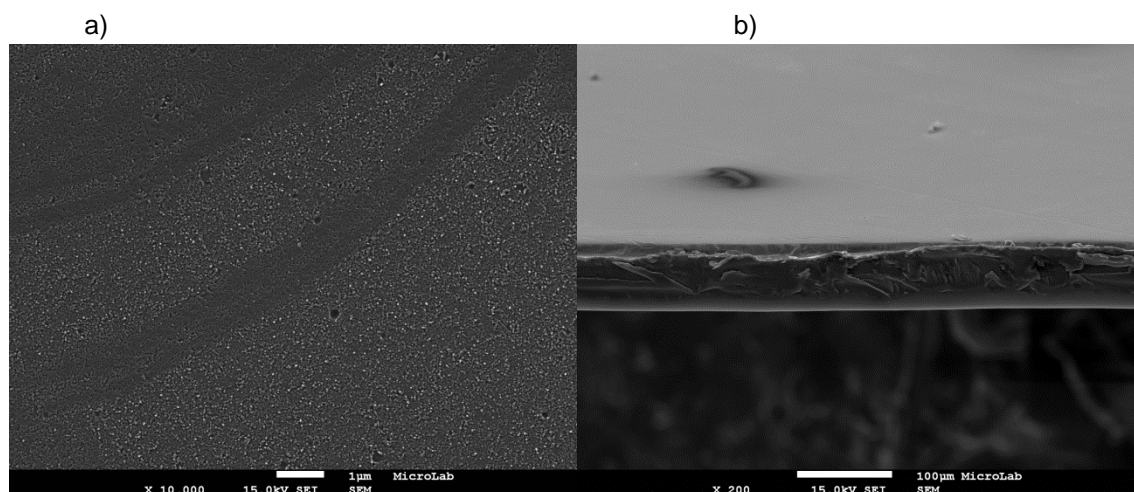
$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$

**Equação 6**

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

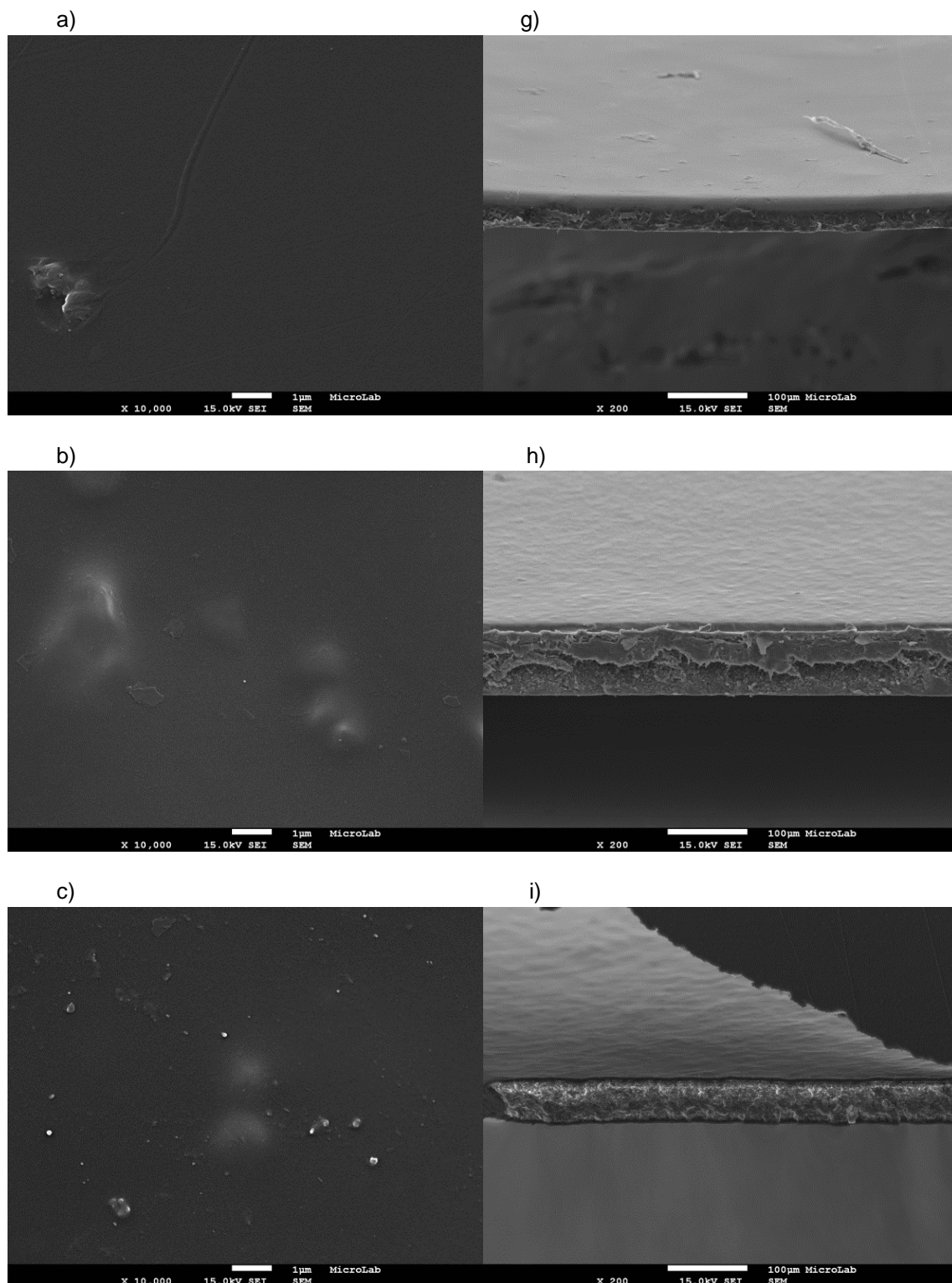
As membranas que são utilizadas na captura de CO<sub>2</sub> em processos de pós-combustão, normalmente, são densas. A análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) permite verificar, a interacção entre o polímero e as diferentes percentagens de MIL-101 adicionadas, bem como a sua morfologia. Foram obtidas imagens da superfície da membrana com diversas ampliações (500, 1.000, 3.000, 10.000, 20.000), como também dos respectivos cortes (ampliação de 200, no entanto para o corte das membranas com 60% e 80% de MIL-101 fizeram-se ampliações de 2.000 e 4.000). Na **Figura 3.1** está representada a superfície e o corte da membrana de Matrimid®5218. A título de exemplo, as imagens de SEM com 3.000 de ampliação das membranas de Matrimid®5218 com e sem MIL-101 encontram-se na **Figura 7.1** no **Anexo I**.



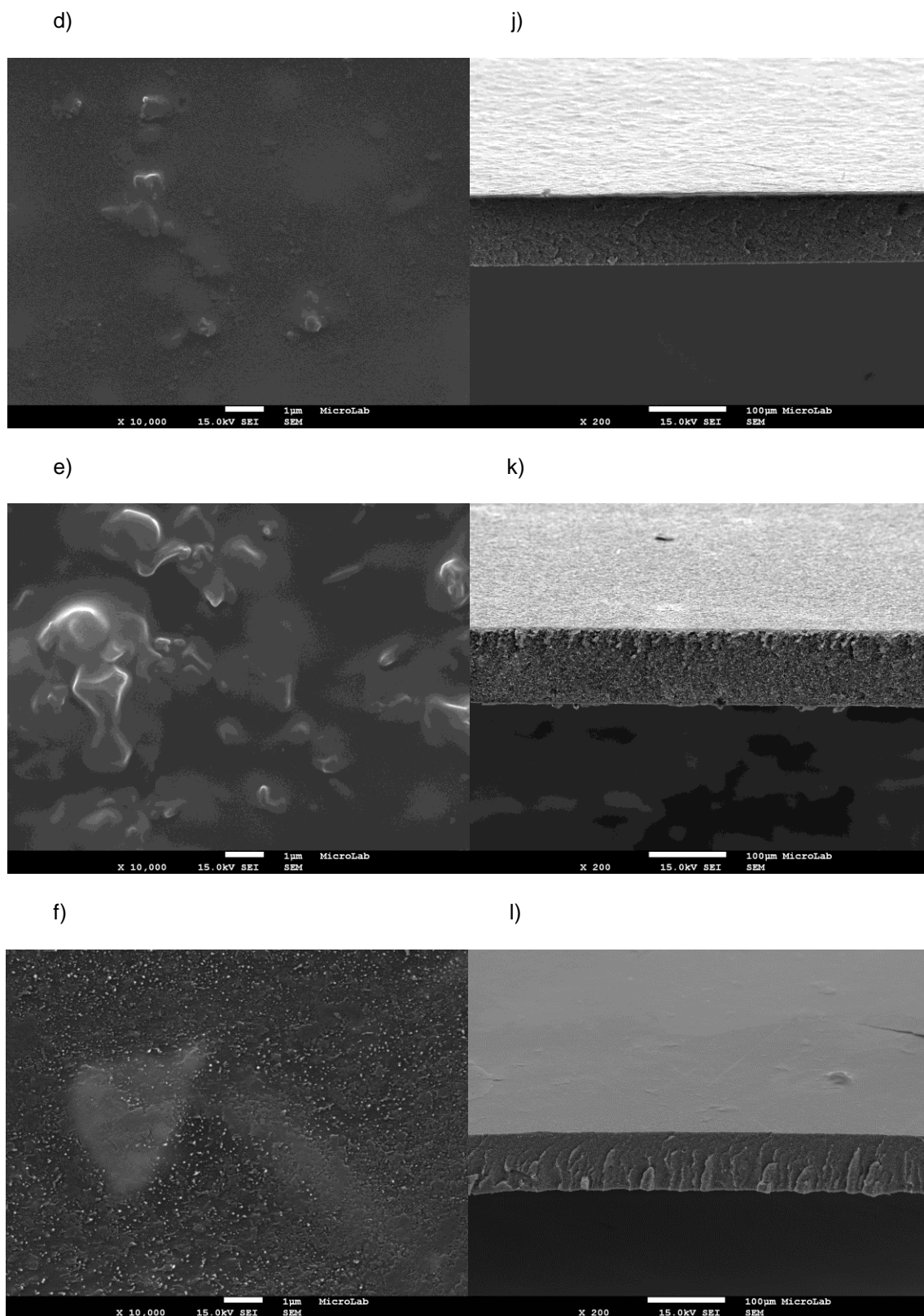
**Figura 3.1.** Imagem SEM da superfície (a) e do respectivo corte (x 10.000) (b) da membrana de Matrimid®5218 (x 200).

É possível observar, pela **Figura 3.1** a morfologia da superfície e do corte da membrana, e verifica-se que não apresenta sinais de deformação plástica nem aglomerados, ou seja, esta é uma membrana que tem uma morfologia homogénea e sem defeitos (**Figura 3.1 a**). Pela **Figura 3.1 (b)** é possível observar algumas deformações, que poderão estar relacionadas com o corte feito às membranas com tesoura, que se traduziu numa fraca visualização das ligações formadas entre o polímero e entre o polímero e o MIL-101, como é reforçado na **Figura 3.2 (e), f), g), h)**). No entanto, é possível observar uma espessura bem definida. Para melhorar a sua percepção, uma alternativa poderia ser a utilização de azoto liquido para partir as membranas.

A **Figura 3.2** mostra as imagens da superfície e do corte das membranas de Matrimid®5218 com 5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de MIL-101, para a ampliação de 10.000 e 200 respectivamente.



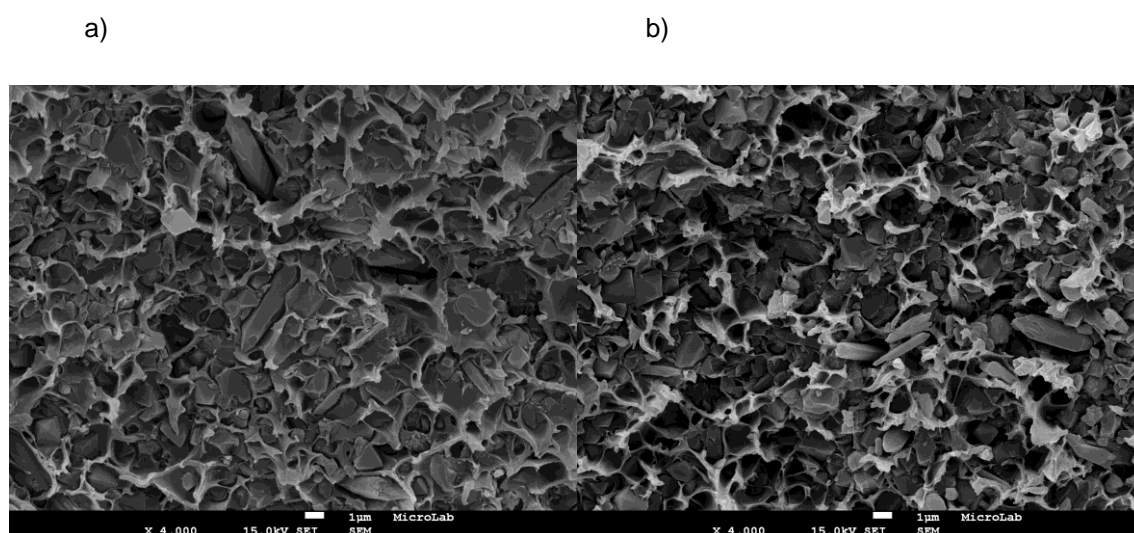




**Figura 3.2.** Imagens de SEM da superfície (a, b, c, d, e, f) e do respectivo corte (g, h, i, j, k, l) das membranas com 5%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de MIL-101/ Matrimid® 5218 com uma ampliação de 10.000 e 200 respectivamente.

As imagens de SEM das membranas com as diferentes concentrações de MIL-101 mostram uma homogeneidade, o que indica que há uma boa dispersão do MOF pela matriz polimérica da membrana. É possível observar também uma boa interação, ao nível molecular, entre o polímero e os cristais do MIL-101. No entanto, para as membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 com 80% e 90% de MIL-101, verifica-se que a dispersão do MIL-101 não é homogênea, uma vez que se começam a observar cristais na superfície da membrana, indicando também a formação de aglomerados. Podemos ainda observar que as membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 e MIL-101 são densas, podendo ser aplicadas em processos de captura de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, para as membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 com 60% e 80% de MIL-101, foi possível obter uma boa visualização do corte (com uma ampliação de 4.000), cuja representação se encontra na **Figura 3.3**.



**Figura 3.3.** Imagem de SEM para as membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 com a) 60% e b) 80% de MIL-101, com uma ampliação de 4.000.

Pela **Figura 3.3** observa-se a forma como o MIL-101, se dispersa pelo Matrimid<sup>®</sup>5218, indicando assim que o MOF está disperso em diferentes direcções, mas no entanto está uniformemente distribuído pela espessura da membrana. Em suma, a morfologia da membrana não é muito alterada, bem como a homogeneidade da membrana com a incorporação do MIL-101.

## 3.2. Propriedades Mecânicas

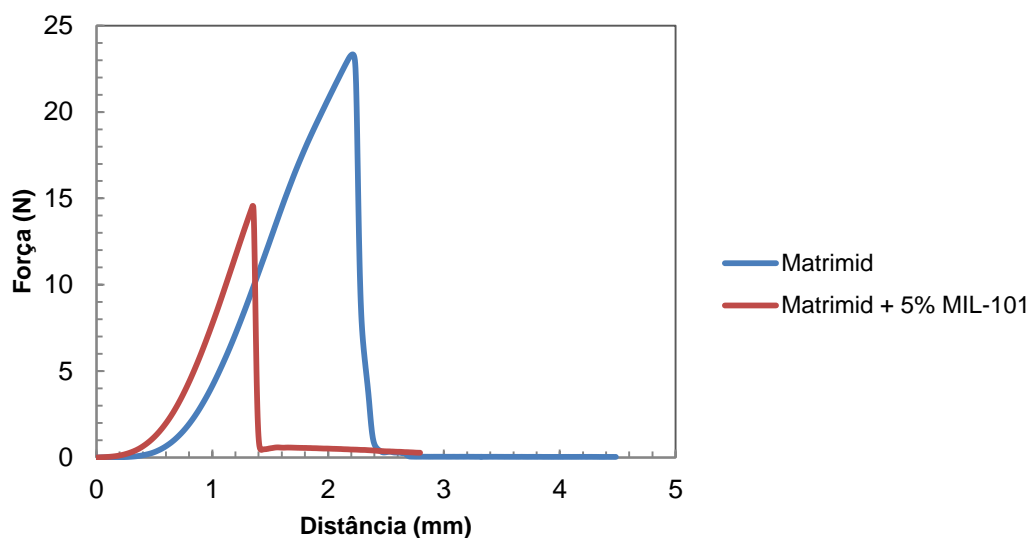
As propriedades mecânicas de uma membrana são essenciais para garantir uma boa estabilidade mecânica, quando exposta a situações adversas. As membranas foram sujeitas a um



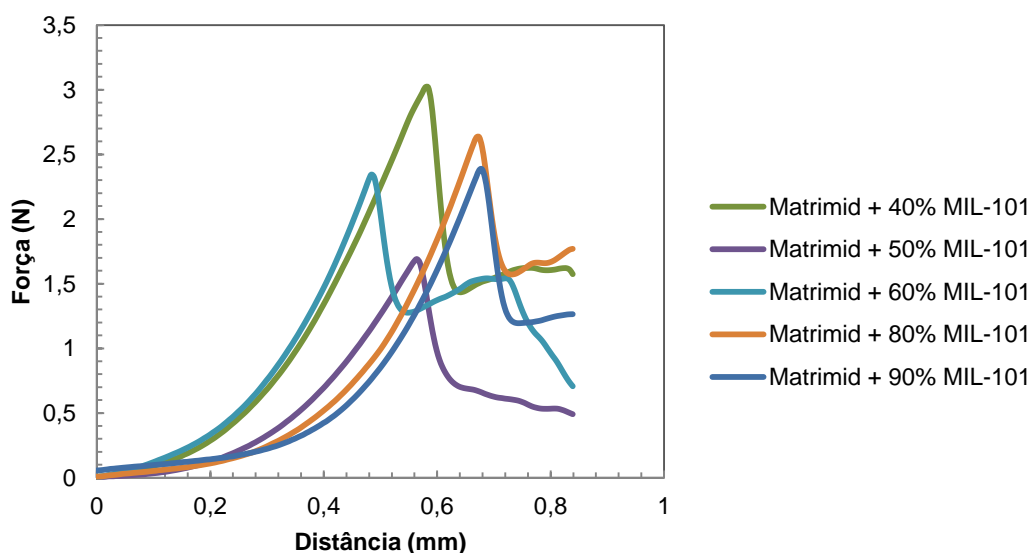
ensaio de perfuração. Este ensaio é necessário para analisar a força necessária a ser aplicada para perfurar a membrana (teste descrito na [secção 2.2.3](#)).

Como mencionado anteriormente a Matrimid®5218 é conhecida pelas suas boas propriedades mecânicas. O objectivo deste estudo é verificar se existem alterações quando se adiciona diferentes percentagens de MIL-101 à membrana. Os dados recolhidos estão descritos em forma de gráfico na **Figura 3.4**.

a)



b)



**Figura 3.4.** Representação gráfica da força exercida em função da distância percorrida: a) 0% e 5%; b) 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de MIL-101.

Com base nas **Equações 2 e 3** foi possível determinar a tensão na ruptura (MPa) e o alongamento (%) na ruptura respectivamente. Os resultados obtidos estão descritos na **Tabela 3.1**, com a espessura de cada membrana (obtido experimentalmente através de três medições e posterior média).

**Tabela 3.1.** Resultados das propriedades mecânicas

	<b>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
Matrimid	60 $\pm$ 5	8.69 $\pm$ 1.22	9.61 $\pm$ 0.61
Matrimid + 5% MIL-101	60 $\pm$ 18	4.64 $\pm$ 1.33	4.03 $\pm$ 1.67x10 <sup>-5</sup>
Matrimid + 40% MIL-101	70 $\pm$ 10	0.84 $\pm$ 0.07	0.97 $\pm$ 1.25x10 <sup>-5</sup>
Matrimid + 50% MIL-101	90 $\pm$ 27	0.68 $\pm$ 0.18	0.63 $\pm$ 1.68x10 <sup>-6</sup>
Matrimid + 60% MIL-101	95 $\pm$ 7	0.58 $\pm$ 0.08	0.50 $\pm$ 1.53x10 <sup>-6</sup>
Matrimid + 80% MIL-101	110 $\pm$ 5	0.86 $\pm$ 0.04	0.73 $\pm$ 7.62x10 <sup>-6</sup>
Matrimid + 90% MIL-101	115 $\pm$ 4	0.76 $\pm$ 0.05	7.15x10 <sup>-3</sup> $\pm$ 2.64x10 <sup>-3</sup>

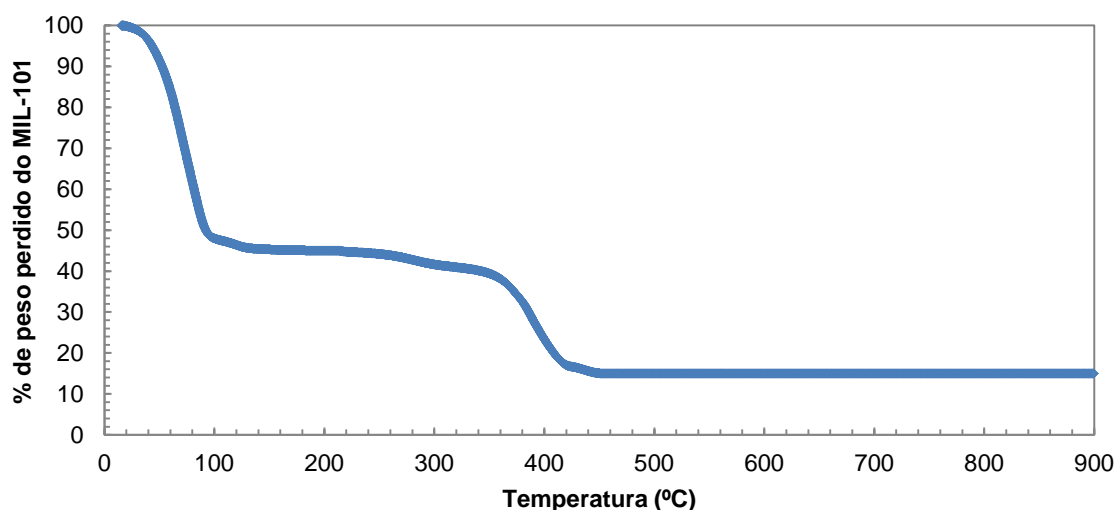
Pela análise da **Tabela 3.1** é possível verificar uma diminuição conjunta da tensão na ruptura e do alongamento da membrana, com o aumento da percentagem de MIL-101. O acréscimo do MIL-101 à matriz polimérica torna a membrana mais rígida e menos flexível, com maior possibilidade de quebra. A presença dos cristais de MIL-101, na matriz são interpretados como impurezas, que de alguma maneira enfraquecem as ligações internas da Matrimid<sup>®</sup>5218, e posteriormente provocam com maior facilidade a quebra da membrana. Pelo **Anexo II** é possível analisar, com maior detalhe, os gráficos da força exercida (N) em função da distância percorrida (mm) pela sonda (**Figura 7.2**). É possível verificar, que para determinadas percentagens de MIL-101 o gráfico apresenta mais que um pico de força (**Figura 3.4 b**). Este fenómeno pode ser explicado pelas diferentes camadas, que a sonda encontra na distância que percorre ao longo da espessura da membrana, ou seja, a cinética da perfuração será alterada ao longo da espessura da membrana.

Quando a membrana é apenas constituída por Matrimid<sup>®</sup>5218 e por Matrimid<sup>®</sup>5218 e 5% MIL-101, os resultados indicam que pode existir apenas uma camada na constituição da membrana, uma vez que na **Figura 3.4 a**) os ensaios representam apenas um pico de força.

Com o aumento da concentração do MOF, é possível que a interacção dos cristais com o polímero possa formar outras camadas que se apresentam irregulares. Em conclusão ao teste de perfuração verificamos que a impregnação deste MOF no polímero pode tornar-se uma desvantagem no que diz respeito à resistência à tensão, mais precisamente na elasticidade e na flexibilidade da membrana.

### 3.3. Termogravimetria

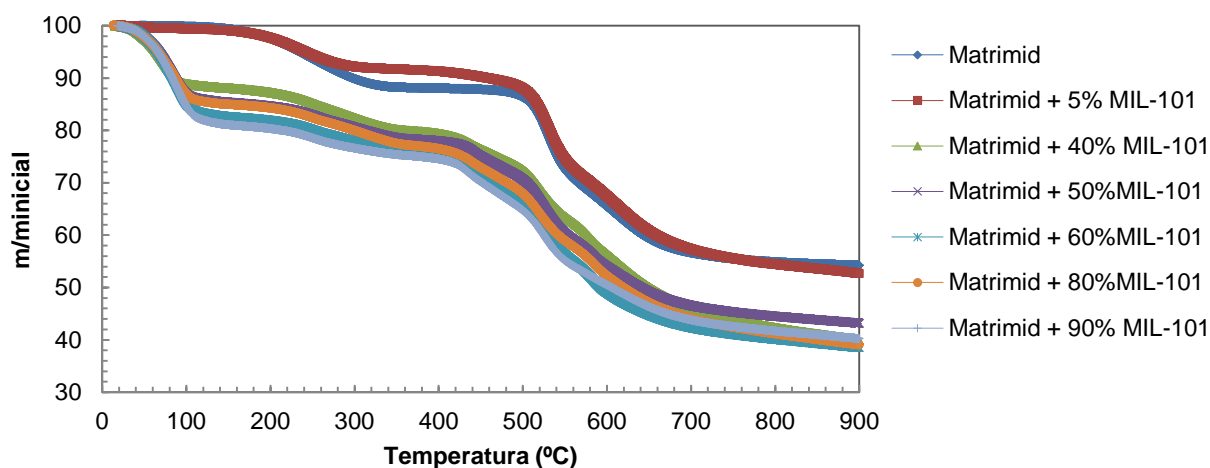
A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa das membranas de Matrimid<sup>®</sup>5218 e de Matrimid<sup>®</sup>5218 com MIL-101 (perda de massa) são obtidas em função da temperatura (T). Na indústria quando se procede à queima de combustíveis fósseis, através da tecnologia de pós-combustão, os gases resultantes da queima, estão a temperaturas muito elevadas. É, portanto necessário, garantir que as membranas conseguem suportar elevadas temperaturas sem que ocorra a sua degradação. Os resultados dos testes estão representados nas **Figuras 3.5, 3.6, 7.3 e 7.4** (as ultimas duas figuras encontram-se no **Anexo III**). Estes testes foram efectuados nas condições referidas na **secção 2.2.4**.



**Figura 3.5.** Percentagem de peso perdido do MIL-101 em função da temperatura.

Tendo em conta a **Figura 3.5**, observamos através da análise por termogravimetria da amostra cristalina de MIL-101, que há dois intervalos de temperatura determinantes na perda de massa do MOF. O primeiro intervalo situa-se entre os 10 – 100 °C. Este intervalo descreve a evaporação da água existente nos poros do MIL-101, uma vez que o que este MOF é hidrofílico <sup>[19]</sup>, que corresponde a uma perda de quase 50% no peso final do MOF.

O segundo intervalo abrange o período entre os 330 °C até 420 °C. Esta segunda grande perda de peso do MOF é devida à decomposição das ligações de OH/F <sup>[19]</sup>, correspondendo a uma perda de 20% da massa de MIL-101 após a sua desidratação <sup>[20]</sup>. A massa da membrana acaba por estabilizar a partir dos 430 °C. A restante percentagem de MIL-101 é constituída por resíduos sólidos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>[20]</sup>



**Figura 3.6.** Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa inicial em função da temperatura.

Pela **Figura 3.6** é possível observar o resultado de termogravimetria da perda de peso de todas as membranas preparadas tendo em conta o seu peso inicial. Pela análise gráfica a membrana de Matrimid®5218 e a membrana de Matrimid®5218 com 5% de MIL-101, têm um comportamento semelhante, onde a maior percentagem de peso é atingida a partir dos 500 °C até perto dos 700 °C, cujo resultado é explicado pela decomposição do polímero (a temperatura de decomposição do polímero (Td) começa a partir dos 490 °C) e da quebra de ligações entre o MIL-101 e o Matrimid®5218. Das restantes curvas obtém-se que, todas elas têm dois grandes intervalos na perda de peso (dos 0 – 120 °C e dos 450 – 700 °C).

O primeiro intervalo, como analisado anteriormente é devido à água presente nos poros do MIL-101, sendo notório que quanto maior a percentagem de MIL-101 incorporado na membrana, maior será a perda de peso nesse intervalo (perda entre 0% e os 20%). O segundo intervalo é explicado pela quebra de ligações entre o MOF e o polímero, bem como ao início da decomposição do Matrimid®5218.

É possível observar que todas as membranas acabam por estabilizar numa determinada temperatura (perto dos 750 °C). No entanto as membranas com uma percentagem de MIL-101 a partir dos 40% têm uma perda de massa muito superior (cerca de 60% de perda) relativamente à membrana de Matrimid®5218 e à membrana de Matrimid®5218 com 5% de MIL-101 (cerca de 50% de perda).

As **Figuras 7.3 e 7.4** representados no **Anexo III**, são apenas uma forma de diferenciar a perda de peso da membrana em relação à massa inicial de Matrimid (**Figura 7.3**) ou a perda de peso da membrana em relação à massa inicial de MIL-101 (**Figura 7.4**). A partir dos resultados experimentais, pode observar-se, que a incorporação do MIL-101 na matriz polimérica pode não ser vantajosa a nível de estabilidade térmica, uma vez que ao se adicionar o MIL-101 à matriz polimérica, torna a membrana mais susceptível para perda de massa relativamente à massa inicial da mesma.

### 3.4. Permeação gasosa

O grande desafio na elaboração destas membranas é torná-las viáveis no processo de captura de CO<sub>2</sub> de pós-combustão. A grande dificuldade está em fabricar uma membrana que cumpra o compromisso requerido entre permeabilidade e selectividade, de forma a superar os materiais já existentes. As membranas de matriz mista com o Matrimid®5218 (polímero) e com o MIL-101, demonstram ser promissoras nesta área devido à sua elevada afinidade ao CO<sub>2</sub> como também pelo tamanho bem definido dos poros deste MOF. De modo a analisar a permeabilidade e selectividade da membrana ao CO<sub>2</sub>, foram efectuados ensaios de permeação gasosa de dois gases distintos, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, à temperatura de 30 °C.

A permeabilidade foi determinada pela **Equação 4** como se encontra descrito na **secção 2.2.5**. Os ensaios de permeação foram efectuados em primeiro lugar ao N<sub>2</sub> e posteriormente ao CO<sub>2</sub>. A média de tempo dos ensaios de permeação foi semelhante para todas as membranas.

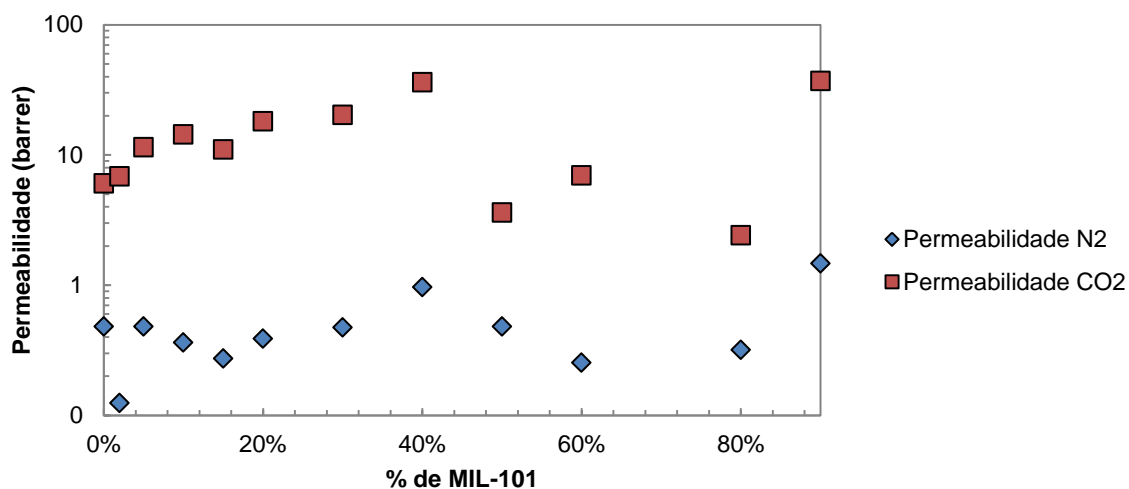
**Tabela 3.2.** Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 e de Matrimid®5218/MIL-101 para o N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30 °C.

Membranas (MMM)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s)
Matrimid	3,67x10 <sup>-13</sup>	5,02x10 <sup>-12</sup>
Matrimid + 5% MIL-101	3,67 x10 <sup>-13</sup>	9,49x10 <sup>-12</sup>
Matrimid + 40% MIL-101	7,97 x10 <sup>-13</sup>	2,91 x10 <sup>-11</sup>
Matrimid + 50% MIL-101	3,76 x10 <sup>-13</sup>	2,55x10 <sup>-12</sup>
Matrimid + 60% MIL-101	2.11 x10 <sup>-13</sup>	5.79x10 <sup>-12</sup>
Matrimid + 80% MIL-101	2.64 x10 <sup>-13</sup>	2.00x10 <sup>-12</sup>
Matrimid + 90% MIL-101	1.22 x10 <sup>-12</sup>	3.07x10 <sup>-11</sup>

\*1barrer = 8,3x10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; 1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm.cm<sup>-2</sup>.cm<sup>-1</sup> Hg. s<sup>-1</sup>

A **Tabela 3.2** mostra os resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 com 0%, 5%, 40%, 50% de MIL-101 aos ensaios realizados com as correntes gasosas (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>). Pela análise da **Tabela 3.2** observamos que a membrana de Matrimid®5218 tem uma permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de 5.02x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s e ao N<sub>2</sub> de 3.67x10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s, sendo, também, possível averiguar que as membranas de Matrimid®5218/MIL-101 são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> do que ao N<sub>2</sub>. Resultados da literatura, indicam que a membrana de Matrimid®5218 apresenta uma permeabilidade de 5.4x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s ao CO<sub>2</sub> e uma permeabilidade de 2.1x10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s para o N<sub>2</sub>.<sup>[21]</sup>

Na permeação do CO<sub>2</sub>, é notória uma tendência crescente nos valores de permeabilidade até 40% de MIL-101. Por outro lado, na incorporação de 50% do MIL-101, a membrana já não é tão permeável, sendo inclusive menos permeável que a membrana de Matrimid®5218. Na permeação do N<sub>2</sub> é visível, independentemente da concentração de MIL-101 impregnado, que não existe grande alteração nos valores de permeabilidade, uma vez que os valores são da mesma ordem de grandeza, no entanto para a membrana com 40% de MIL-101, a permeabilidade duplica quando comparada com as restantes membranas. Todos estes resultados de permeabilidade encontram-se de uma forma resumida no da **Figura 3.7**.

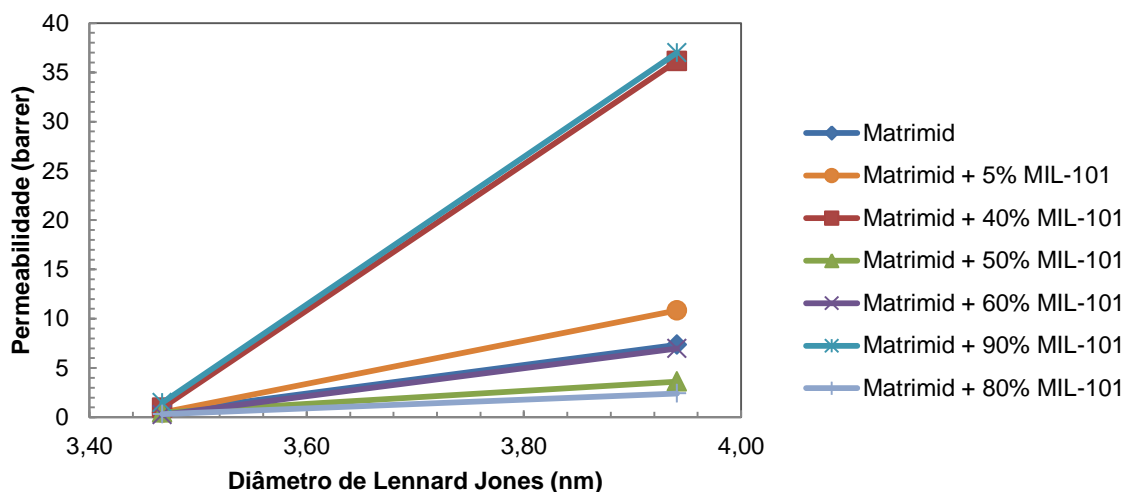


**Figura 3.7.** Permeabilidade das membranas de Matrimid®5218/MIL-101 com diferentes concentrações de MIL-101, relativamente ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub>.

Resultados anteriores, relativamente ao estudo de membranas com este MOF (com concentrações de 0% até 30%)<sup>[23]</sup>, indicam que a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> aumenta, com o aumento da concentração de MIL-101. Na **Figura 3.8**, é portanto, visível que com a incorporação até 40% de MIL-101 na matriz polimérica, a permeabilidade aumenta. Quando comparamos estes resultados com outros, onde se utilizam diferentes tipos de MOF e cross-linkers, observa-se que até 40% desses materiais em matrizes poliméricas, a permeabilidade aumenta. Temos o caso da impregnação do MOF-5<sup>[24]</sup>, MIL-53 (Al)<sup>[25]</sup>, ZIF-8c<sup>[25]</sup>, [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]<sup>[25]</sup>, Cu-BPY-HFS<sup>[26]</sup> e de cross-linkers (solução de p-xileno e diamina).<sup>[27]</sup>

No caso da membrana com 50% de MIL-101 a permeabilidade diminui, atingindo uma permeabilidade menor quando comparada com a membrana de Matrimid®5218. Este resultado pode advir do facto de a partir de uma determinada concentração de MIL-101, a interacção que este tem com o polímero (Matrimid®5218), a nível molecular, pode influenciar de forma negativa a permeação do CO<sub>2</sub>, deixando assim de ter o efeito desejado. Apesar de na literatura ainda não há dados comparáveis à impregnação de 50% até 90% de MOF's, pode prever-se, como demonstrando pelas imagens de SEM (**Figura 3.3**), que a forma como o cristal se dispõe na matriz polimérica, ou seja, a tortuosidade que a membrana ganha, pode influenciar em termos difusionais a permeabilidade da membrana ao CO<sub>2</sub>.

É possível ainda representar os valores de permeabilidade obtidos, em função dos diâmetros de Lennard Jones dos gases estudados, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, como se pode observar na **Figura 3.8**.



**Figura 3.8.** Permeabilidade das membranas estudadas aos gases de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em função do diâmetro de Lennard Jones do gás.

Pelo gráfico da **Figura 3.8**, é possível observar que o diâmetro de Lennard Jones da molécula de N<sub>2</sub> ( $d = 3.46 \text{ \AA}$ ) é menor que a do CO<sub>2</sub> ( $d = 3.94 \text{ \AA}$ )<sup>[22]</sup>. Apesar da diferença de tamanhos moleculares ser pouco significativa, é expectável que a permeabilidade ao N<sub>2</sub> seja afectada por uma forte contribuição difusional ( $D_{\text{gás}}$ ) quando comparada com o CO<sub>2</sub>. No entanto, as elevadas permeabilidades das membranas ao CO<sub>2</sub> face ao N<sub>2</sub> (**Tabela 3.2**), pode ser justificada por efeitos de elevada solubilidade que o CO<sub>2</sub> tem nas membranas. Em suma, os resultados mostram que numa relação entre CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a permeação do CO<sub>2</sub> é mais favorável e é efectuada com maior rapidez, provavelmente devido à maior solubilidade deste gás na membrana.

Para além da permeabilidade, há outro parâmetro de igual importância, a selectividade ( $\alpha_{A/B}$ ). Este foi determinado pela **Equação 6** como descrito na **secção 2.2.5**. Os resultados estão representados na **Tabela 3.3**.

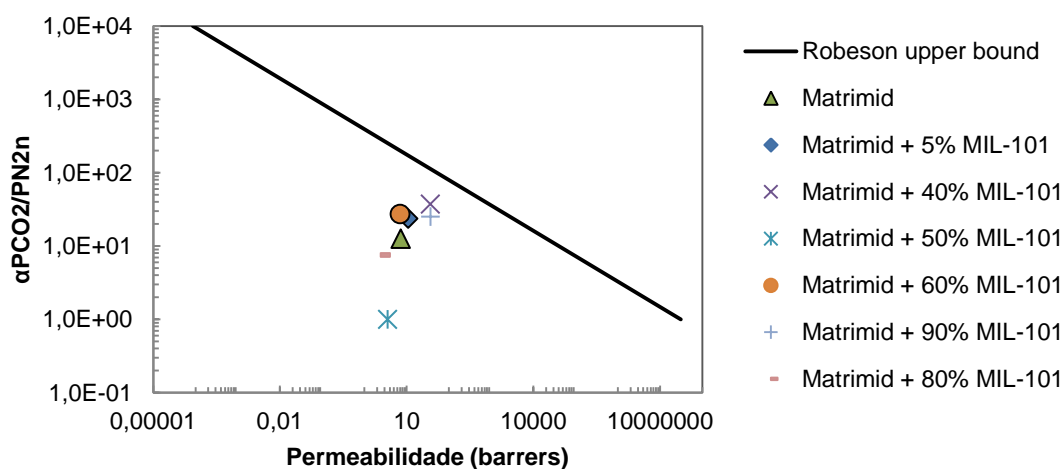


**Tabela 3.3.** Resultados da selectividade ideal CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> das membranas com Matrimid®5218/MIL-101.

Membranas (MMM)	$\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PN}_2}$
Matrimid	14
Matrimid + 5% MIL-101	24
Matrimid + 40% MIL-101	38
Matrimid + 50% MIL-101	8
Matrimid + 60% MIL-101	27
Matrimid + 80% MIL-101	8
Matrimid + 90% MIL-101	25

A **Tabela 3.3** mostra uma variação da selectividade com a incorporação do MIL-101 na matriz polimérica (Matrimid®5218). O valor da selectividade obtido para a membrana com Matrimid®5218, é quase metade do valor encontrado na literatura ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 21$ ).<sup>[27]</sup> Podemos então analisar que o acréscimo MIL-101 até 40%, nas membranas, faz com que a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aumente o que torna vantajoso a utilização deste MOF. Por análise de resultados anteriores verifica-se que as membranas de Matrimid®5218 com MIL-101 até 30% têm uma selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sempre superior quando comparada com a selectividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> da membrana de Matrimid®5218.<sup>[23]</sup> Assim sendo, obtemos que a selectividade é alterada quando as membranas têm na sua composição MIL-101, garantindo que até 40% de MIL-101 a selectividade aumenta.

Tendo em conta os parâmetros de permeabilidade e selectividade obtidos experimentalmente, podemos representá-los com a recta de Robeson, como representado na **Figura 3.9**.



**Figura 3.9.** Gráfico do Robeson upper bound.

A “Robeson upper bound” foi criada com o intuito de relacionar dois parâmetros importantes na separação gasosa através de membranas: a permeabilidade e a selectividade.<sup>[28]</sup> Dos estudos realizados, na sua maior parte, indicam pontos experimentais abaixo da recta de Robeson.

Pelos resultados experimentais representados graficamente na **Figura 3.9**, temos que todos os pontos adquiridos encontram-se abaixo da recta limite de Robeson<sup>[29]</sup>. Quer isto dizer que as membranas testadas não apresentam melhorias, para a captura de CO<sub>2</sub>, quando compradas com as já existentes na literatura. No entanto a membrana com 40% de MIL-101, está perto de atingir um bom compromisso entre permeabilidade e selectividade. Para que haja tal performance, era suposto obter uma maior selectividade ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ ), ou uma maior permeabilidade ao CO<sub>2</sub> ( $P_{\text{CO}_2}$ ).

---

## 4. Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo o desenvolvimento de novas membranas com MOF's para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub> que provêm de correntes resultantes da pós-combustão de combustíveis fósseis. Com a preparação de membranas densas de Matrimid®5218 e membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de MIL-101 (0%, 5%, 40% - 90%), foi possível averiguar a viabilidade ou não deste tipo de membranas na captura de CO<sub>2</sub>.

A incorporação do MIL-101 na matriz polimérica traduziu-se numa boa dispersão molecular do MOF na membrana, pelo para concentrações até 60% de MIL-101. A sua morfologia foi afectada apenas para concentrações de MIL-101 mais elevadas devido a à formação de aglomerados por excesso de MIL-101 na superfície da matriz polimérica.

Na análise por termogravimetria, concluiu-se que a impregnação do MIL-101 na membrana aumenta a perda de peso da membrana com o aumento da temperatura, isto porque, o MOF tem na sua constituição moléculas de água, que com o aumento da temperatura evaporam. Podemos também observar a quebra de algumas ligações do MIL-101 a partir 360 °C e que a decomposição do polímero começa perto dos 500 °C. Em conclusão, em termos de perda de peso, as membranas com MIL-101, aparentam uma má estabilidade térmica, quando comparadas com a membrana de Matrimid®5218, para processos de captura de CO<sub>2</sub>.

Relativamente às propriedades mecânicas deste tipo de membranas, observou-se, com ensaios de perfuração, que o aumento da concentração de MIL-101 na membrana diminui as suas propriedades mecânicas, uma vez que quanto maior for a percentagem incorporada, menor a força exercida para partir a membrana o que resulta numa diminuição da tensão de ruptura, como também no alongamento. Em suma, apenas as membranas com baixas concentrações de MIL-101 apresentam boas propriedades mecânicas. Percentagens mais elevadas diminuem a flexibilidade da membrana, tornando-a mais rígida, com uma forte possibilidade de quebra.

Os ensaios de permeação gasosa demonstram que as membranas são muito mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> do que ao N<sub>2</sub>. Na permeação do N<sub>2</sub>, não há grande diferença nos valores de permeabilidade, quando se dá o aumento da concentração de MIL-101. Para a permeabilidade do CO<sub>2</sub>, nota-se que até 40% de MIL-101 o valor da permeabilidade aumenta, quer isto dizer que existe uma forte interacção do CO<sub>2</sub> com o MIL-101, como também há uma elevada solubilidade do CO<sub>2</sub> na membrana devido às propriedades estruturais do MIL-101. Para a membrana com 50% MIL-101 a permeabilidade diminui, significa portanto que é possível que a partir desta concentração de MOF, a permeabilidade pode ser afectada, no entanto não foram efectuados ensaios de permeação de membranas com percentagens acima dos 50% de MIL-101, para se poder verificar se a tendência para a diminuição da permeabilidade permanece. Na determinação da selectividade ideal das

membranas ao CO<sub>2</sub>, observou-se que este parâmetro é melhorado, com o acréscimo do MIL-101 na matriz polimérica.

Com este estudo experimental podemos concluir que a impregnação deste MOF na matriz polimérica Matrimid<sup>®</sup> 5218 pode ser vantajosa, no entanto, para baixas concentrações de MIL-101.

## 5. Trabalho Futuro

. Com a elaboração deste trabalho experimental, ficaram algumas perguntas por responder. O propósito desta tese era estudar o comportamento de membranas híbridas contendo Matrimid<sup>®</sup>5218 e diferentes concentrações de MIL-101. De seguida são efectuadas algumas sugestões para trabalho futuro, para melhorar o estudo desenvolvido:

- a) Na caracterização do MIL-101, fazer um tratamento de desidratação do MOF (antes da incorporação no Matrimid<sup>®</sup>5218), uma vez que a presença de água pode influenciar a permeação do CO<sub>2</sub>;
- b) Fazer ensaios de permeabilidade a temperaturas mais elevadas (50 °C até 110 °C), de forma a avaliar o efeito da temperatura na permeabilidade da membrana em relação ao CO<sub>2</sub> e ao N<sub>2</sub>;
- c) Incorporar líquidos iónicos na matriz polimérica (Matrimid<sup>®</sup>5218) para aumentar o compromisso entre permeabilidade e selectividade e melhorar as propriedades mecânicas;
- d) Estudar processos de separação, utilizando diferentes misturas binárias, como por exemplo: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



## 6. Bibliografia

- [1] Coninck. D. H, Meyer. L, Rubin. E, *Carbon Dioxide Capture and Storage*. IPCC Special Report, 2005. (108-119): p. 1-443
- [2] Gillis.J, *Carbon Emissions Show Biggest Jump Ever Recorded*. The New York Times, 2011.
- [3] [http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange1/05\\_2.shtml](http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange1/05_2.shtml) (Último acesso a 22-03-2013).
- [4] <http://www.energytrendsinsider.com/2012/07/02/global-carbon-dioxide-emissions-facts-and-figures/> (Último acesso a 22-03-2013).
- [5] Abanades.J, Soltanieh.M, Thambimuthu. K, *Capture of CO<sub>2</sub>*. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, 2004. p. 1-162
- [6] <http://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/carbon-capture1.htm> (Último acesso a 22-03-2013).
- [7] <http://www.strath.ac.uk/esru/> (Último acesso a 22-03-2013).
- [8] Shao. R and Stangeland, A. *Amines Used in CO<sub>2</sub> Capture - Health and Environmental Impacts*. The Bellona Foundation, 2009. (16-20): p. 1-49
- [9] [http://www.co2captureproject.org/pdfs/3\\_basic\\_methods\\_gas\\_separation.pdf](http://www.co2captureproject.org/pdfs/3_basic_methods_gas_separation.pdf) (Último acesso a 22-03-2013).
- [10] [http://www.c2o.pro.br/vis\\_int\\_agua/x905.html](http://www.c2o.pro.br/vis_int_agua/x905.html) (Último acesso a 22-03-2013).
- [11] Balbuena. P. B, McCarthy. M. C, Sculleya. J, Zhoua. H. C, *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255** (4-7): p. 1791-1823
- [12] K. Simons, PhD Thesis, *Membrane technologies for CO<sub>2</sub> capture*, University of Twente, The Netherlands, 2010. p. 1-195
- [13] <http://www.omicsonline.org/2155-9589/2155-9589-2-e110.digital/2155-9589-2-e110.html> (Último acesso a 22-03-2013).
- [14] R.W. Baker, *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*, Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002). **4** (1-6): p. 1393-1411
- [15] Balster. J.H, Barsema. J.N, Klijnstra. S.D, *Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on Matrimid PI*. Science direct, 2004. **238** (1-2): p. 93-102
- [16] Hongxia. Xi, Sisi. Huang, Shikai. Xian, Zhijuan. Zhang, Zhong. Li, *Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO<sub>2</sub> on Chromium Terephthalate MIL-101*. Energy and Fuel, 2010. **25** (1-8): p. 835-842
- [17] Chunlong. Kong, Liang. Chen, Yichao. Lin, *Direct synthesis of amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles and application for CO<sub>2</sub> capture*. RSC Advances. 2012. **2** (1-3): p. 6417-6419
- [18] <http://groups.ist.utl.pt/microlab/microfacilities.html> (Último acesso a 22-03-2013).

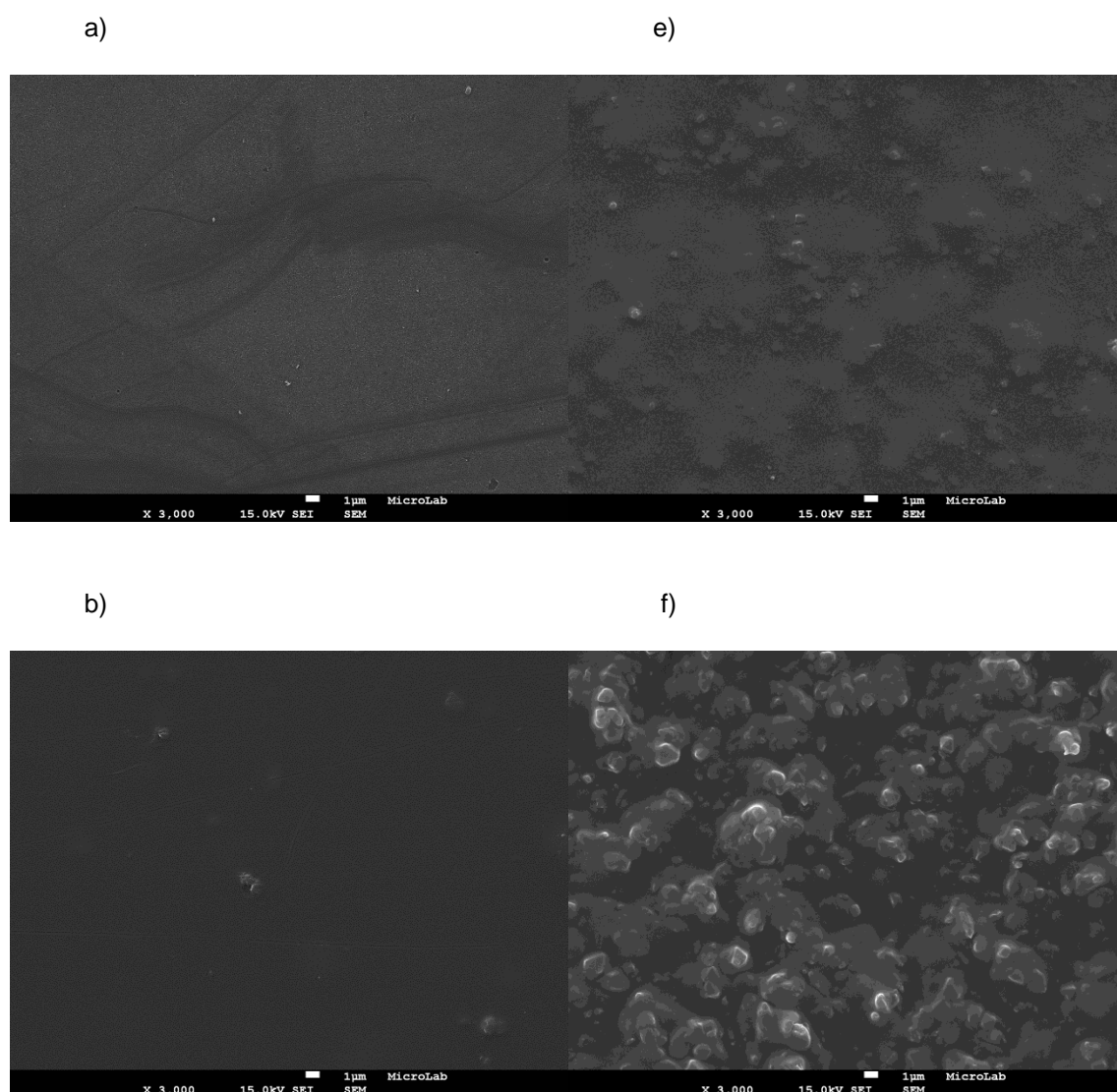
- [19] Akiyama. G, Hori. A, Kitagawa. S, Matsuda. R, Sato. H, *Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior*. Science Direct, 2012. **155** (2-5): p. 89-93
- [20] Dutour. J, Férey. G, Margiolaki. I, Millange. F, *Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*. Science mag, 2005. p. 1-4
- [21] Chang. S, Chung. T.S, Lu. Z, Wang. R, *Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C<sub>60</sub> mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science. 2002. **211** (5-9): p. 91-99
- [22] Cussler, E.L. Diffusion – Mass Transfer in fluid Systems. 3th ed Cambridge University Press. New York, 2007.
- [23] Barreto. N, *Desenvolvimento de membranas para a separação de gases contendo MOF's (Metal Organic Framework)*, UNL-FCT, 2012. p. 1-56
- [24] Balkus. K.J, Ferraris. J.P, Musselman. I.H, *Mixed-matrix membrane containing MOF-5 for gas separation*. Journal of membrane Science. 2008. **328** (3-9): p. 165-173.
- [25] Basu. S, Cano-Odena. A, Vankelecom. F.J, *MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations*. Science Direct. 2011. **378** (5-8): p. 359-368.
- [26] Balkus. K.J, Ferraris. J.P, Musselman. Zhang. Y, I.H, *Gas permeability properties of Matrimid<sup>®</sup> membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS*. Science Direct. 2008. **313** (7-12): p. 70-181
- [27] Chung. T.S, Pramoda. K.P, Wang. R, *Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes*, Science Direct. 2003. **225** (12-14): p. 77-90
- [28] Anderson. C, Bacus. J, Chen. Q, Scholes. A, *The effects of major components on the gas separation performance of membranes for carbon capture*, Science Direct, 2011. **4** (4-7): p. 681-687
- [29] Robeson. L. M, *The upper bound revisited*, Journal of Membrane Science, 2008. **320** (1-7): p. 390-400

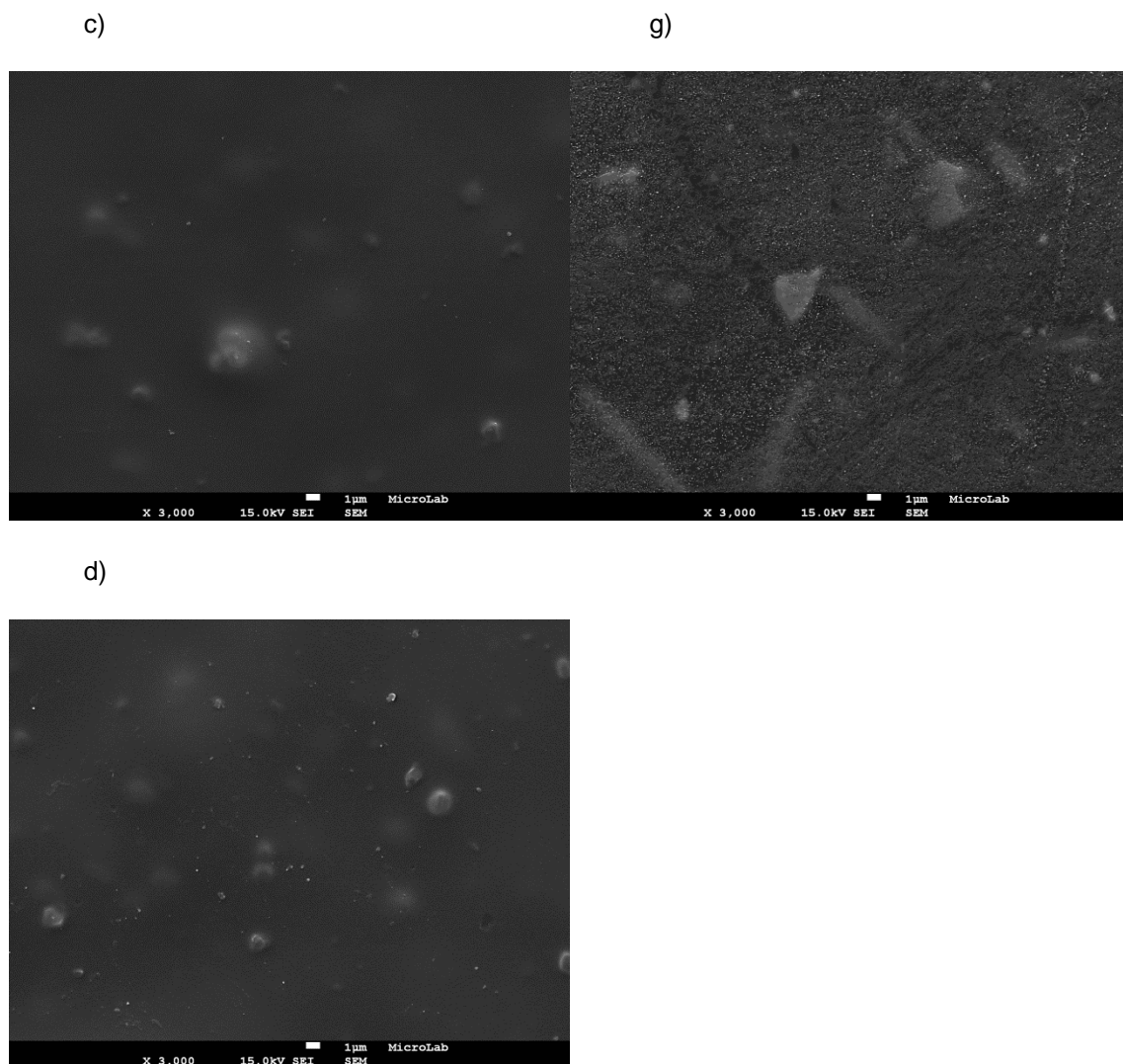


## 7. Anexos

### Anexo I – SEM

As superfícies das membranas de Matrimid® 5218 e das membranas de Matrimid® 5218 com MIL-101 foram observadas em várias ampliações. No entanto na **Figura 7.1**, está apenas representada uma das ampliações recolhidas (x 3.000).



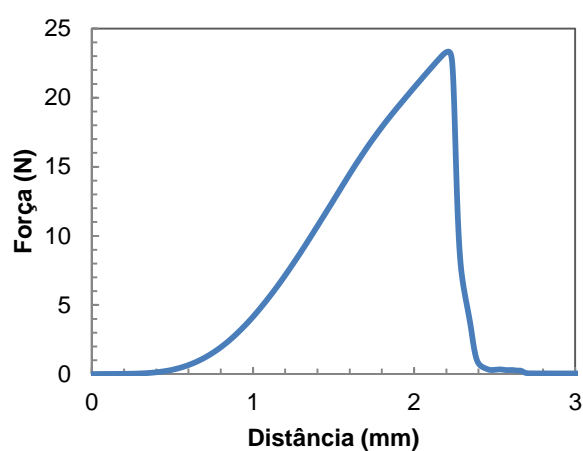


**Figura 7.1.** Imagens de SEM da superfície das membranas com a) 0%, b) 5%, c) 40%, d) 50% e) 60% f) 80% g) 90% de MIL-101/ Matrimid<sup>®</sup> 5218 com uma ampliação de 3.000.

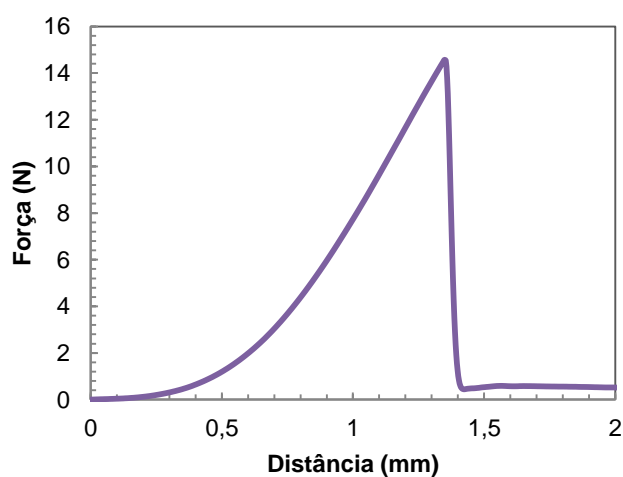
## Anexo II – Propriedades Mecânicas

Na secção 2.2.3 está descrito o processo utilizado para determinar os parâmetros de tensão de ruptura no pico máximo de força e do alongamento. A leitura dos resultados experimentais, foram efectuados através da análise gráfica (**Figura 7.2**) da Força exercida (F) em função da distância percorrida pela sonda (D).

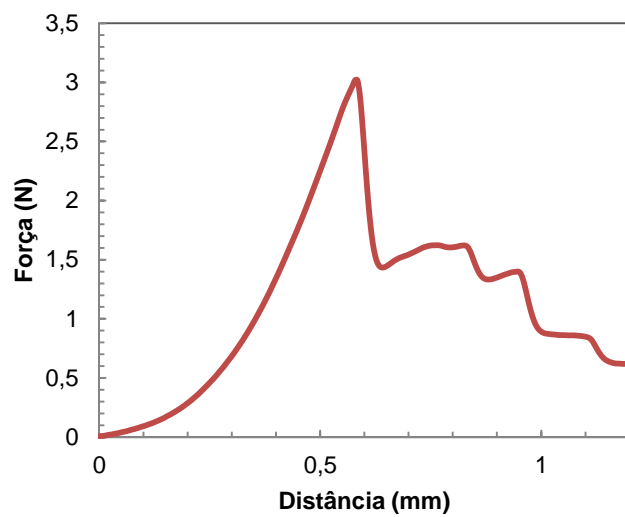
a)



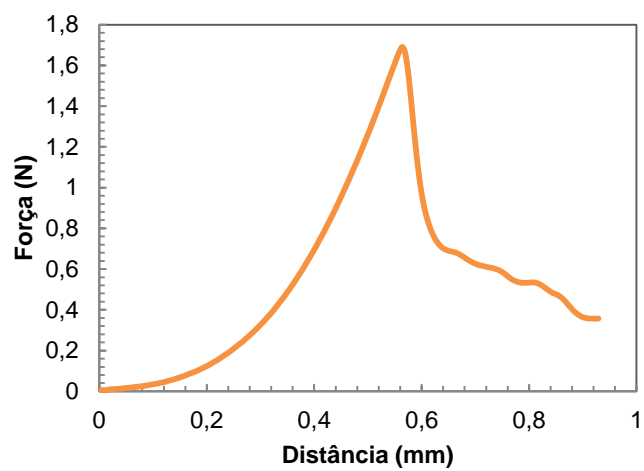
b)



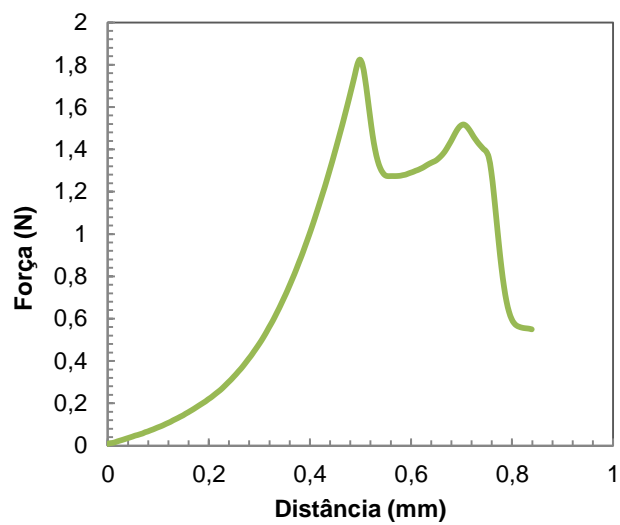
c)



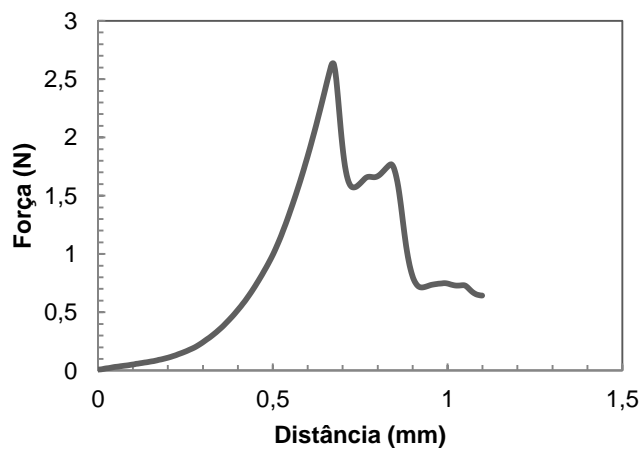
d)



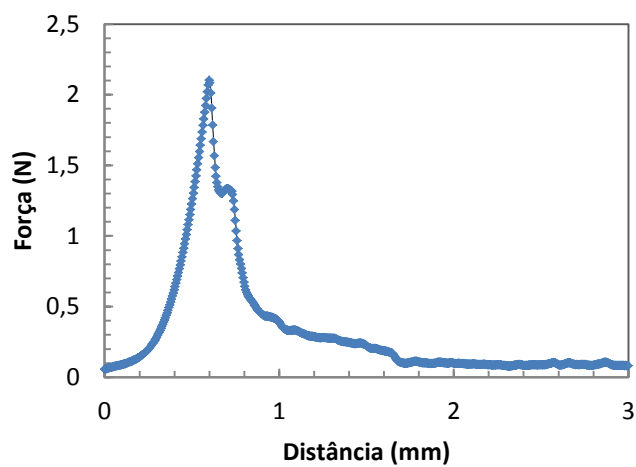
e)



f)



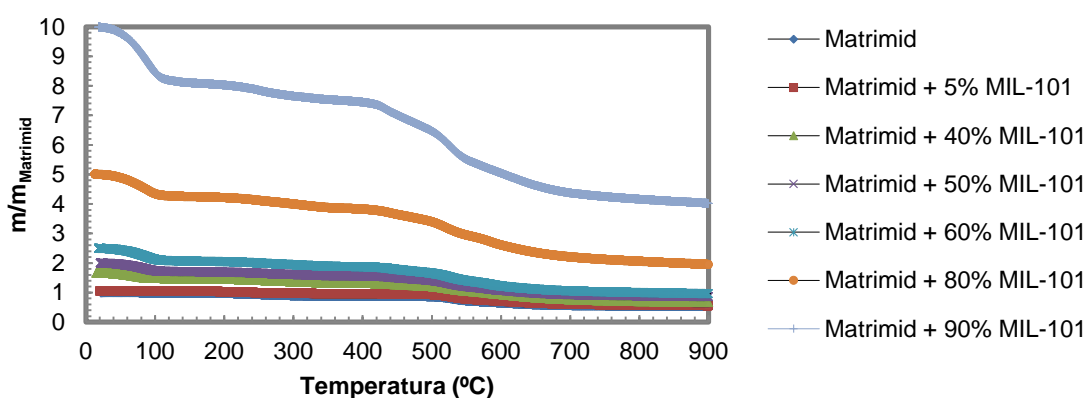
g)



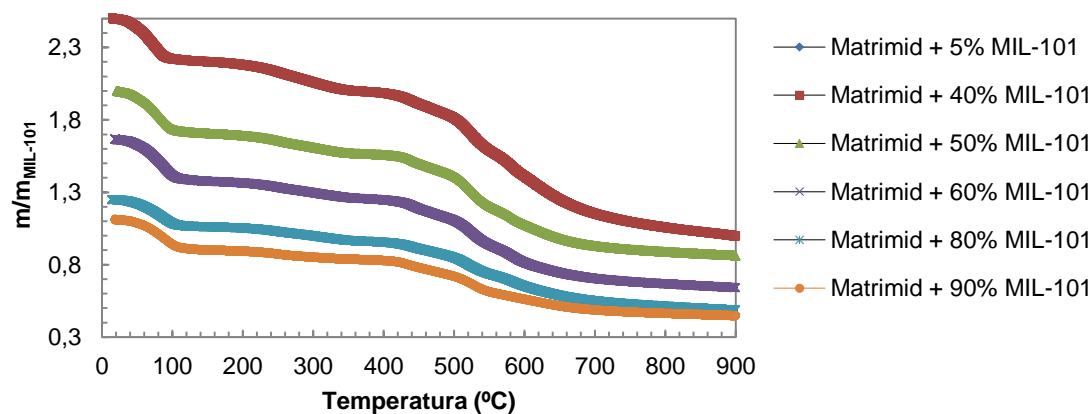
**Figura 7.2.** Representação gráfica dos valores obtidos pelo software de análise de perfuração. Com a seguinte legenda: a) Matrimid; b) Matrimid + 5% MIL-101; c) Matrimid + 40% MIL-101; d) Matrimid + 50% MIL-101; e) Matrimid + 60% MIL-101; f) Matrimid + 80% MIL-101; g) Matrimid + 90% MIL-101.

## Anexo III – Termogravimetria

Como descrito na [secção 2.2.4](#) a termogravimetria indica o peso que a membrana perde quando exposta a uma determinada gama de temperatura. As [Figuras 7.3 e 7.4](#) são apenas uma forma de diferenciar a perda de peso da membrana em relação à massa inicial de Matrimid ([Figura 7.3](#)) com a perda de peso da membrana em relação à massa inicial de MIL-101 ([Figura 7.4](#)).



**Figura 7.3.** Percentagem de massa perdida da membrana em relação à massa de Matrimid®5218 em função da temperatura.

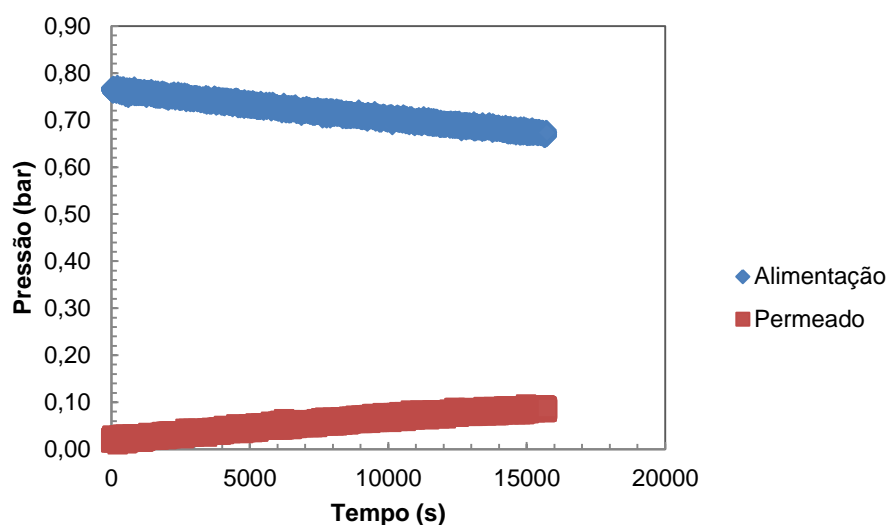


**Figura 7.4.** Perda da massa da membrana em relação à massa inicial de MIL-101 em função da temperatura.

## Anexo IV – Permeação gasosa

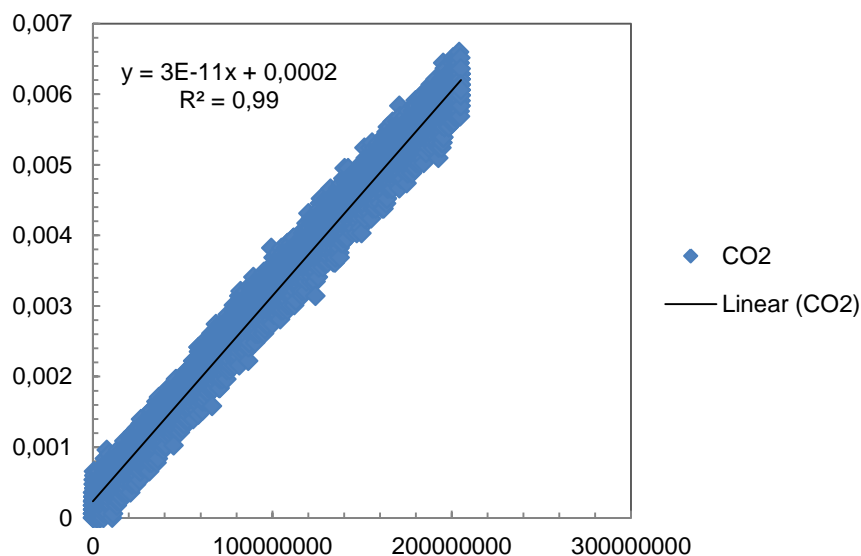
Foi feito um estudo de permeação aos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, em membranas de Matrimid®5218 e membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações de MIL-101. Na **Figura 7.6**, está representada a **Equação 4**, em que o declive corresponde à permeabilidade do gás através da membrana. O gráfico da **Figura 7.6** corresponde à permeabilidade do CO<sub>2</sub> através da membrana de Matrimid®5218 com 40% de MIL-101.

Na **Figura 7.5** está representada a pressão na alimentação e no permeado em função do tempo.



**Figura 7.5.** Diferença de pressões entre os compartimentos de alimentação e permeado ao longo do tempo da membrana de Matrimid®5218 com 40% de MIL-101 ao CO<sub>2</sub>.





**Figura 7.6.** Permeabilidade da membrana de Matrimid®5218 com 40% de MIL-101 ao CO<sub>2</sub>.

A recta do Robeson foi determinada com base em artigos científicos<sup>[28]</sup> e foi determinada tendo em conta a **Equação 7** (equação da recta), onde o  $k$  e o  $n$  são parâmetros determinados experimentalmente, tendo em conta a mistura em causa (neste caso CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Os valores de  $k$  e  $n$  da **Tabela 7.1** foram baseados em resultados científicos.<sup>[28]</sup>

$$P_i = k * \alpha^n$$

**Equação 7**

**Tabela 7.1.** Valores teóricos para determinar a recta de Robeson.<sup>[28]</sup>

$P_i$ (barrers)	$\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PN}_2}$	$\alpha_{\text{PCO}_2/\text{PN}_2}^n$	$k$ (barrers)	$n$
30967000	1	1	30967000	-2.888
40077.36	10	$1.29 \times 10^{-3}$		
51.87	100	$1.67 \times 10^{-6}$		
0.07	1000	$2.17 \times 10^{-9}$		
8.69E-05	10000	$2.81 \times 10^{-12}$		